JAN 7 1948

NEUE FOLGE · BAND 161 · HEFT 4—5

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND R. v. MEYER

Unter Berücksichtigung der makromolekularen Chemie

herausgegeben von

H. STAUDINGER-FREIBURG/BR.

Unter Mitwirkung von

O. DIELS-Kiel / H. VON EULER-Stockholm / F. A. HENGLEIN-Karlsruhe / B. / W. HÜCKEL-Breslau / H. MEERWEIN-Marburg / P. PFEIFFER-Bonn / B. RASSOW-Leipzig
W. RÖHRS-Berlin / R. SCHWARZ-Königsberg / Pr.
E. WALDSCHMIDT-LEITZ-Prag / E. WEITZ-Gießen

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

Ausgegeben am 2. Oktober 1942

INHALT

Seite

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga (Ostland).

A. Cirulis und M. Straumanis: Über die Azide der organischen Basen 65

Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.

R. Barthel: Zur Kenntnis der Phenol-Formaldehydharze-Resole: Acetylierung von Phenolalkoholen 77

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Werner Kern und Hermann Kämmerer: Die chemische Molekulargewichtsbestimmung von Polystyrolen. I. Mit 2 Abbildungen 81

Manuskripte sind zu senden an

Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg i. Br., Lugostraße 14

Für das Journal werden grundsätzlich nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung geht das alleinige Recht der Vervielfältigung, Verbreitung und Übersetzung einschließlich des Rechtes der Veranstaltung von Sonderdrucken auf den Verlag über. Von jeder Arbeit liefert der Verlag 50 Sonderabzüge kostenlos.

Bezugspreis je Band zu 12 Heften, die zwanglos ausgegeben werden: Inland RM. 15.—, Porto RM. —.60, Ausland RM. 11.25, wenn in Devisen oder freien Reichsmark gezahlt wird, Porto RM. —.70. Preis dieses Heftes: Inland RM. 2.25, Ausland RM. 1.70. Die Zeitschrift kann durch jede Buchhandlung, in Ausnahmefällen auch durch den Verlag bezogen werden.

Journal für praktische Chemie

N. F. Band 161, Heft 4—5 2. Oktober 1942

Mitteilung aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Lettlands in Riga (Ostland)

Über die Azide der organischen Basen

Von **A. Cīrulis** und **M. Straumanis**

(Eingegangen am 8. Juni 1942)

Die älteren Arbeiten

Für unsere Arbeit über die komplexen Azide des Kupfers waren eine Reihe von Aziden organischer Basen notwendig. Diese wurden von uns dargestellt, mehrere von ihnen dabei erstmalig. Die Eigenschaften der neuen Verbindungen sollen hier deshalb beschrieben werden.

Bei der Literaturdurchsicht stellte es sich heraus, daß folgende Azide schon beschrieben sind: NH_4N_3, $N_2H_4.HN_3$ durch Curtius[1]), $CH_3NH_3.N_3$ durch Mandala[2]), die Tetramethyl-, Tetraäthyl- und Tetrapropylammoniumazide durch Hantsch[3]) und die Azide von Alkaloiden durch Pommerehne[4]). Letzterer stellte dabei Verbindungen der Stickstoffwasserstoffsäure mit folgenden organischen Basen her: Strychnin, Brucin, Codein und Morphin. Wie ersichtlich, ist die Zahl der bekannten Azide nicht groß. Die Zahl der von uns dargestellten organischen Azide beträgt 21, sie sind in der Zusammenfassung noch besonders genannt.

---

[1]) Th. Curtius, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3341 (1891).
[2]) E. Oliveri Mandala, Gazz. Chim. Ital. **43**, I, 540.
[3]) A. Hantsch, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1349 (1933).
[4]) H. Pommerehne, Arch. d. Pharm. **236**, 479; C. II, **1898**, 1134.

Die Eigenschaften und die Darstellung der Azide organischer Basen

Zum Zwecke der Darstellung der Azide können diese nach ihrer Stabilität in drei Gruppen eingeteilt werden:

Zur ersten gehören die beständigsten, die sich zugleich auch durch ihre verhältnismäßig kleine Flüchtigkeit auszeichnen, z. B. die Azide des Amidoguanidins, des Guanidins, des „Nitrons" und andere. Diese können sehr gut durch Verdampfen der wäßrigen Lösungen in Form trockner Krystalle erhalten werden, ohne daß dabei Zersetzung oder Verflüchtigung eintritt.

In die zweite Gruppe können die stark flüchtigen eingereiht werden, so z. B. die Azide der aliphatischen Mono- und Diamine, das Benzylaminazid und andere. Zwar verflüchtigen sie sich beim Einengen der Lösung anfangs wenig; mit steigender Konzentration des Salzes nimmt aber die Verflüchtigung zu, so daß bei längerer Dauer manche der Azide fast vollständig verschwinden. Es gelang deshalb schwer, solche Verbindungen und mit nur kleinen Ausbeuten in trocknem Zustande zu isolieren. Ihr Bestehen in einer wäßrigen Lösung lag aber außer Zweifel, da sie sich durch alle charakteristischen Reaktionen nachweisen ließen.

Zur dritten Gruppe gehören zuletzt diejenigen, die nur in wäßrigen Lösungen in Gegenwart von einem großen Überschuß von Stickstoffwasserstoffsäure existenzfähig sind. Es sind das die Azide aller schwachen organischen Basen, z. B. die des Chinolins, Anilins, Pyridins usw. Diese Verbindungen sind so unbeständig, daß sie sich beim Eindampfen vollständig zersetzen, wobei die Stickstoffwasserstoffsäure sich verflüchtigt und fast reines Amin übrig bleibt. Die Lösungen dieser Azide weisen deshalb die Reaktionen der Bestandteile auf. In festem Zustande konnten sie nicht erhalten werden.

Die Azide der ersten zwei Gruppen ließen sich nach drei Methoden darstellen:

1. Durch Umsetzung des Sulfats der betreffenden Base mit einer äquivalenten Menge von Bariumazid:

$$[RNH_3]_2SO_4 + Ba(N_3)_2 = BaSO_4 + 2\,[RNH_3]N_3\,.$$

Das Sulfat wird abfiltriert und die wäßrige Lösung auf einem Wasserbad bis zur Krystallisation des Salzes eingedampft. Die Methode ist unbequem, da das Sulfat des Amins und das Bariumazid herzustellen sind; außerdem müssen genau äquivalente Mengen eingewogen werden, um die Anwesenheit von $Ba^{\cdot\cdot}$ odes SO_4'' im Endprodukt zu vermeiden.

2. Deshalb ist zweitens die Methode von Müller[1]), die damals zur Synthese des Ammoniumazids verwandt wurde, schon viel bequemer; irgendein Salz der Ausgangsbase wird mit Natriumazid in Gegenwart von Wasser erwärmt, es destilliert hierbei das Salz über und krystallisiert im Auffanggefäß:

$$[RNH_3]X + NaN_3 = [RNH_3]N_3 + NaX\,.$$

3. Es ist aber am vorteilhaftesten, in die freie Base, der einige Tropfen Lackmus zugegeben sind, reine Stickstoffwasserstoffsäure in großem Überschuß hinein zu destillieren.

Beim Einengen der Lösung verflüchtigt sich die Säure und das Salz krystallisiert aus. Auf diese Weise wurde die Mehrzahl der weiter unten beschriebenen Verbindungen erhalten.

Alle erstmalig hergestellten Azide der organischen Basen sind krystalline Stoffe, manche von ihnen krystallisieren in schönen borsäureähnlichen Tafeln. Obgleich mehrere von ihnen stark flüchtig sind, können sie doch in verschlossenen Gefäßen gut aufbewahrt werden. Einige sind auch hygroskopisch. Mit Ausnahme des „Nitronazids“ lösen sie sich alle gut in Wasser, in Alkohol jedoch nicht alle. Die Dämpfe der Verbindungen sind giftig, rufen Kopfschmerzen und Angstgefühl hervor. Beim Kochen mit stärkeren Säuren entweicht Stickstoffwasserstoffsäure, beim Einwirken von Basen das entsprechende Amin.

Was die explosiven Eigenschaften betrifft, so konnten diese an den zu beschreibenden Verbindungen nicht nachgewiesen werden; offenbar wird die Brisanz der Stickstoffwasserstoffsäure durch das schwere organische Radikal vollständig abgedämpft. Die Verbindungen verbrennen ruhig in

[1]) E. Müller, Z. Schieß- u. Sprengstoffwesen [2] 44 (1937).

der Flamme und explodieren nicht beim Hämmern auf dem Ambos. In keinem Fall konnte auch die Explosion unter einem 1 kg-Fallhammer (Höhe $h = 1$ m) festgestellt werden. Eine Detonation wurde auch nicht durch Bleiazid hervorgerufen: 1 g der Substanz, in Gewehrhülsen eingefüllt, mit unmittelbar darauf gelegtem PbN_6 (0,3 g), detonierten bei der Detonation des Bleiazids nicht. Die zu beschreibenden Azide sind deshalb nicht als Sprengstoffe zu betrachten.

Das Methylaminazid: $[CH_3NH_3]N_3$

Obgleich die Verbindung schon von Mandala nach seiner Methode mit $Ba(N_3)_2$ hergestellt worden ist, soll sie hier noch erwähnt werden, weil sie sich bequem auch nach den Methoden 2 und 3 erhalten läßt.

Eine Mischung, bestehend aus 10 g $[CH_3NH_3]Cl$, 10 g NaN_3, 1 ccm 33%-igen Methylamins in Wasser und 20 ccm Wasser wurden mit einer kleinen Flamme auf 100—150° C erwärmt. Es destillierte dabei eine konzentrierte wäßrige Methylaminazidlösung über. Die Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade bis zum Erscheinen weißer Dämpfe eingeengt und dann krystallieren gelassen. Die Krystalle ließen sich gut durch Absaugen von der Lösung trennen und wurden dann im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 5 g (Präp. 1). Schmp. 140° C.

Zu noch besseren Resultaten gelangten wir durch Verwendung der dritten Methode: in einen Erlenmeyer-Kolben mit 10 g 33%-iger wäßriger Methylaminlösung, der ein Tropfen Lackmuslösung zugegeben war, wurde Stickstoffwasserstoffsäure so lange hineindestilliert, bis der Indicator die Übergangsfarbe zeigte. Dann wurde die Lösung wie schon beschrieben weiter bearbeitet. Ausbeute 5 g (Präp. 2). Schmp. 140° C (scharf). Die Analysen zeigten, daß ein fast vollständig reines Präparat vorlag.

$[CH_3NH_3]N_3$	Ber.	CH_3NH_2	41,92	HN_3	58,09
Gef.	Präp. 1	„	42,25	„	57,41
„	Präp. 2	„	42,34	„	57,60

Weiter unten folgen die erstmalig dargestellten Verbindungen.

1. Äthylaminazid: $[C_2H_5NH_3]N_3$

Zu 10 g 33%-iger Äthylaminlösung in Wasser wurde HN_3 (hergestellt aus NaN_3 und H_2SO_4) so lange hinzudestilliert, bis sich eine schwach saure Reaktion einstellte; es erfolgt dabei eine intensive Absorption. Die Flüssigkeit wurde dann auf dem Wasserbad stark eingedampft und im Exsiccator stehen gelassen. Nach längerer Zeit bildeten sich gelbliche Krystalle, die filtriert und im Exsiccator getrocknet wurden. Die Krystalle sind sehr flüchtig, hygroskopisch und giftig. Schmp. 65° C.

$[C_2H_5NH_3]N_3$	Ber.	$C_2H_5NH_2$	51,14	HN_3	48,86
	Gef.	„	50,20	„	47,24

Die geringen Unterschiede in der Analyse sind auf anhaftendes Wasser zurückzuführen, da die Krystalle nicht im vollständig trocknem Zustande erhalten werden konnten.

2. n-Propylaminazid: $[C_3H_7NH_3]N_3$

10 g n-Propylaminazid wurden ebenso hergestellt wie Präparat 1. Die Krystallisation dauerte allerdings einen Monat. Die Krystalle wurden dann auf einer Nutsche schnell von der Mutterlauge abgesogen und im Exsiccator über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute nur 2 g, da das Salz äußerst flüchtig und hygroskopisch ist. Es krystallisiert in farblosen Tafeln, die sich leicht in Alkohol, schwerer in Äther lösen.

$[C_3H_7NH_3]N_3$	Ber.	$C_3H_7NH_2$	57,86	HN_3	42,14
	Gef.	„	57,51	„	42,17

3. n-Buthylaminazid: $[C_4H_9NH_3]N_3$

5 g n-Buthylamin „Kahlbaum" wurden mit 20 g Wasser verdünnt und dann weiter, wie schon bei anderen Präparaten beschrieben, bearbeitet. Das Trocknen im Exsiccator dauerte einen Monat. Ausbeute: 7 g. Schmp. 85° C. Die Krystalle wurden in Form weißer, glänzender Blättchen erhalten. Sie sind nicht hygroskopisch, aber flüchtig und giftig. In der Flamme schmilzt das Präparat, verbrennt aber dann ruhig.

$[C_4H_9NH_3]N_3$	Ber.	Amin	62,95	HN_3	37,05
	Gef.	Präp. 1	„	62,85	„	36,84
	„	„ 2	„	62,65	„	36,72

4. Isobuthylaminazid: $[C_4H_9NH_3]N_3$

Aus 5 g Amin wurden bei gleichem Arbeitsgang 6,5 g Isobuthylaminazid in schönen, breiten, weißen Plättchen erhalten. Diese lösen sich in Wasser, schwerer aber in Alkohol. Schmp. 115° C.

$[iso\,C_4H_9NH_3]N_3$	Ber.	Amin	62,95	HN_3	37,05
Gef.	Präp. 1	„	62,01	„	36,85
	„ 2	„	63,00	„	37,16

5. Allylaminazid: $[CH_2{=}CHCH_2NH_3]N_3$

5 g Allylamin „Kahlbaum" wurden mit Wasser verdünnt und in schon bekannter Weise weiter behandelt. Die Krystallisation erfolgte aber nur, nachdem die Lösung einen Monat im Exsiccator gelegen hatte. Die erhaltenen weißen Krystallnadeln sind jedoch sehr flüchtig (in der Wärme), sehr giftig, hygroskopisch und übelriechend. Die Ausbeute war klein: etwa 1 g.

$[C_3H_5NH_3]N_3$	Ber.	Amin	57,00	HN_3	49,00
	Gef.	„	56,73	„	42,85

6. Dimethylaminazid: $\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!NH_2\right]N_3$

Auf die gleiche Weise wie früher wurden 25 g 33%-igen Dimethylamins bearbeitet. Ausbeute: 12 g an feinen, farblosen, sehr hygroskopischen Krystallen. Schmp. 74° C, sublimieren leicht, gut löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzol und Chloroform.

$\left[\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!NH_2\right]N_3$	Ber.	Amin	51,14	HN_3	48,86
	Gef.	„	50,23	„	48,23

7. Diäthylaminazid: $\left[\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!NH_2\right]N_3$

Die Eigenschaften dieser Verbindung sind sehr ähnlich den der vorhergehenden. Die geschmolzenen Kryställchen werden an der Luft gelb, durch Berühren mit Eisen — infolge der Bildung von $Fe(N_3)_2$ — rot. Schmp. 48° C.

$[(C_2H_5)_2NH_2]N_3$	Ber.	Amin	62,95	HN_3	37,05
	Gef.	„	62,64	„	36,36

8. Di-n-propylaminazid: $\left[\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\!>\!NH_2\right]N_3$

Läßt sich aus dem entsprechenden Amin durch Neutralisation mit HN_3 erhalten. Wird die stark eingeengte Lösung mit einem Uhrglas

überdeckt und gelinde erwärmt, so sublimiert die Verbindung. Beim Erkalten krystallisieren gelbliche Plättchen aus der Lösung, die hygroskopisch sind. Durch vorsichtiges Sublimieren in einer Retorte kann die Verbindung in ganz farblosen Plättchen erhalten werden. Löslich in Alkohol, unlöslich in Chloroform. Schmp. 101° C.

$[(C_3H_7)_2NH_2]N_3$	Ber.	Amin	70,15	HN_3	29,85
	Gef.	„	69,85	„	28,90

9. Di-n-buthylaminazid: $\left[\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}>NH_2\right]N_3$

Die Krystalle dieser Verbindung erhält man auf gleiche Weise in Form farbloser hygroskopischer Plättchen, die sehr gut löslich in Wasser und Alkohol sind. Schmp. 143° C, wobei die Verbindung sich verflüchtigt.

$[(C_4H_9)_2NH_2]N_3$	Ber.	Amin	75,00	HN_3	25,00
	Gef.	„	75,12	„	24,88

Da das Amin nicht quantitativ überdestilliert werden konnte, so wurde dessen Menge aus der Differenz berechnet.

10. Diisobuthylaminazid: $[(C_4H_9)_2NH_2]N_3$

In allen Eigenschaften sehr ähnlich dem eben beschriebenen Präparat. Sehr leicht löslich in Wasser. Schmelzpunkt unter Sublimation bei 135° C.

$[(C_4H_9)_2NH_2]N_3$	Ber.	Amin	75,00	HN_3	25,00
	Gef.	„	75,30 (Differenz)	„	24,70

11. Di-isoamylaminazid: $\left[\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}>NH_2\right]N_3$

Beim Erkalten des mit HN_3 neutralisierten und eingedampften Amins krystallisieren durchsichtige Blättchen. Das über konz. H_2SO_4 getrocknete Präparat besaß einen Schmp. 176° C. Bei der Bestimmung verflüchtigte sich das Präparat.

$[(C_5H_{11})_2NH_2]N_3$	Ber.	Amin	78,49	HN_3	21,51
	Gef.	„	78,69 (nach der Differenz)	„	21,31

12. Äthylendiaminazid: $\left[\begin{matrix}CH_2NH_3\\|\\CH_2NH_3\end{matrix}\right](N_3)_2$

Äthylendiamin wird mit HN_3 neutralisiert und zur Krystallisation gebracht. Die gebildete Verbindung krystallisierte in farblosen Nadeln,

die sich gut in Wasser, schlecht in Alkohol und in Äther sich fast gar nicht lösten. Schmp. 172° C u. Zers.

$\left[\begin{matrix}CH_2NH_3\\|\\CH_2NH_3\end{matrix}\right](N_3)_2$ Ber. Amin 41,12 HN_3 58,88
Gef. „ 41,34 (nach der Differenz) „ 58,68

13. Propylendiaminazid: $\left[\begin{matrix}CH_3\\|\\CHNH_3\\|\\CH_2NH_3\end{matrix}\right](N_3)_2$

5 g Propylendiamin der Firma „Fraenkel und Landau" wurden wie oben bearbeitet. Das erhaltene Präparat krystallisierte in farblosen Plättchen, die sehr leicht in Wasser löslich waren, schwer löslich in Methanol, fast unlöslich in absolutem Alkohol und Äther. Ausbeute: 2 g. Schmp. 166° C unter Gasentwicklung. Wie in diesem, so auch im vorigen Fall wurde ein normales Salz erhalten:

$\left[\begin{matrix}CH_3\text{–}CHNH_3\\|\\CH_2NH_3\end{matrix}\right](N_3)_2$ Ber. Amin 46,26 HN_3 53,74 N 69,98
Gef. „ 46,40 „ 53,60 „ 69,50
(nach d. Differenz)

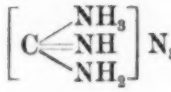
14. Diamidopropanolazid: $\left[\begin{matrix}CH_2NH_2\\|\\CHOH\\|\\CH_2NH_3\end{matrix}\right](N_3)_2$

Beim Arbeiten nach der bisherigen Methode erhält man beim Abkühlen der eingeengten Lösung bis zu 5 cm lange durchsichtige Krystallnadeln. Schmp. 115° C. Die Analyse zeigt, daß man es mit einem normalen Salz zu tun hatte:

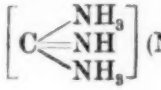
$\left[\begin{matrix}CH_2NH_3\\|\\CHOH\\|\\CH_2NH_3\end{matrix}\right](N_3)_2$ Ber. Amin 51,16 HN_3 48,84 N 63,62
Gef. „ 52,19 „ 47,81 „ 62,75
(nach d. Differenz)

15. Guanidinazid: $\left[C\begin{matrix}NH_3\\=NH\\NH_2\end{matrix}\right]N_3$

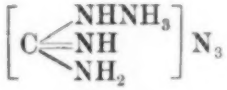
5 g Guanidinbicarbonat wurden in HN_3 vollständig gelöst. Nach dem Einengen auf dem Wasserbade erstarrte das Ganze zu einer festen krystallinen Masse, die bei 100° C 5 Stunden lang getrocknet wurde. Schmp. 46° C, verbrennt in der Flamme mit schwachem Zischen, zersetzt sich beim Glühen unter Entwicklung eines weißen Rauches. Die Verbindung ist nicht flüchtig, aber etwas hygroskopisch. Aus der Analyse folgt, daß diese ein primäres Salz ist:



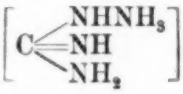
Ber. HN_3 42,16 N 82,32
Gef. „ 41,47 „ 80,15



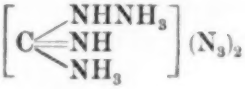
Ber. „ 59,30 „ 86,90

16. Amidoguanidinazid: 

5 g Amidoguanidinbicarbonat wurden in Wasser aufgeschlämmt und HN_3 so lange hineindestilliert, bis sich alles auflöste und sich Kohlensäure nicht mehr entwickelte. Beim Erkalten der eingedampften Lösung bildeten sich große, etwas bräunliche, sechseckige Krystalle. Schmp. 123° C, verbrennen in der Flamme mit Zischen. Auch hier liegt die Verbindung als primäres Salz vor:



Ber. HN_3 36,76 N 83,71
Gef. „ 36,64 „ 83,20

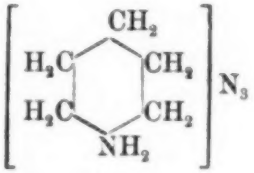


Ber. „ 53,74 „ 87,28

17. Benzylaminazid: $[C_6H_5CH_2NH_3]N_3$

Beim Eindampfen des mit HN_3 neutralisierten Benzylamins bilden sich schöne Kryställchen in Form von Plättchen oder Nadeln in großen Mengen. Schwer löslich in Wasser, gut in Alkohol und Methanol. Schmp. 157° C., die Krystalle verflüchtigen sich dabei schnell. Sie entzünden sich ziemlich leicht und verbrennen ruhig.

$[C_6H_5CH_2NH_3]N_3$ Ber. HN_3 28,67 N 37,35
Gef. „ 28,37 „ 36,20

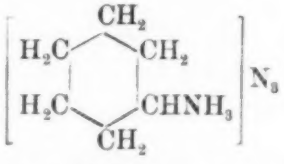
18. Piperidinazid: 

Dieses Salz versuchte schon früher Pommerehne[1]) darzustellen, jedoch ohne Erfolg. Durch Neutralisation der Base mit HN_3 und nachträglichem starken Eindampfen konnte das Salz als gelbliche krystalline

[1]) Vgl. Anm. [4]), S. 65.

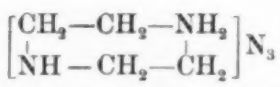
Masse erhalten werden; gut löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Es wurde versucht, durch Hinzufügen von Äther zur alkoholischen Lösung die Verbindung auszufällen, doch gelang das nicht, da sich der Äther in der alkoholischen Lösung nicht löste. Die krystalline Masse wurde deshalb von der Mutterlauge abgesogen und längere Zeit im Exsiccator getrocknet. Die Krystalle waren sehr hygroskopisch, schmolzen bei etwa 60° C und ihre Zusammensetzung entsprach nicht genau der theoretischen, was auch in Anbetracht der beschriebenen Eigenschaften verständlich ist:

$[C_5H_{10}NH_2]N_3$	Ber.	HN_3	33,59	N	43,74
	Gef.	„	32,61	„	41,32

19. Amidocyclohexanazid: 

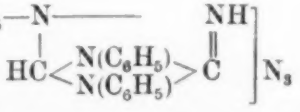
Die Verbindung wurde in üblicher Weise hergestellt, doch war die Ausbeute nur 50%, da das Azid sehr flüchtig und sehr gut in Wasser löslich ist. Die gelblichen Krystallplättchen besaßen einen Schmp. 112—113° C und lösten sich gut auch in Alkohol und Äther.

$[C_6H_{11}NH_3]N_3$	Ber.	HN_3	30,26	N	39,43
	Gef. Präp. 1	„	29,03	„	38,95
	„ „ 2	„	30,17	„	39,20

20. Piperazinazid: 

Aus Piperazin „Fraenkel und Landau“ wurde in üblicher Weise die obige Verbindung in langen, farblosen Nadeln hergestellt. Schmelzpunkt 180—181° C. Die Analyse zeigt, daß sich hierbei nur das primäre Salz gebildet hat.

$[C_4H_{11}N_2]N_3$	Ber.	HN_3	33,34	N	54,25
	Gef. Präp. 1	„	32,88	„	52,95
	„ „ 2	„	33,12	„	53,01
$[C_4H_{12}N_3](N_3)_2$	Ber.	„	50,00	„	65,12

21. Nitronazid: 

2 g 1,4-Diphenyl-end-anilo-dihydrotriazol „Kahlbaum“ wurden bei 70° C in einer möglichst kleinen Menge 2 n-CH_3COOH (~ 20 ccm) gelöst und dann eine konz. Natriumazidlösung, 2 g NaN_3 enthaltend, hinzu-

gegeben. Beim Abkühlen scheidete sich ein weißer, feinkrystalliner Niederschlag aus, der sich schwer in Wasser und Alkohol löste. Ein Überschuß an Essigsäure ist möglichst zu vermeiden, da sonst eine Verbindung krystallisiert, die zu wenig HN_3 enthält (Präp. 1). Bessere Resultate konnten durch einfaches Übergießen der feingepulverten gelben Base mit einem großen Überschuß von Stickstoffwasserstoffsäure erzielt werden (Präp. 2). Das trockene Präparat zersetzt sich unter Schwärzung schon bei 160° C; beim Kochen mit Essigsäure entwickelt sich HN_3; beim Einwirken mit NaOH wird das „Nitron" zurückgewonnen.

$[C_{21}H_{17}N_4]Nr$	Ber.	HN_3 12,12	N 27,60
Gef.	Präp. 1	„ 9,75	„ 25,30
„	„ 2	„ 11,85	„ 26,20

Versuche mit anderen organischen Basen

Nach der Neutralisation von Monoäthanolamin mit Stickstoffwasserstoffsäure und Eindampfen erhält man eine sirupartige Flüssigkeit, aus der beim Abkühlen die Verbindung nicht krystallisierte, auch nach einem einmonatigen Stehen im Exsiccator nicht. Offenbar befand sich das Salz in Lösung, konnte aber in krystallinem Zustande nicht isoliert werden.

Dasselbe wiederholte sich auch beim Gebrauch des Trimethyl- und des Triäthylamins als Basen. Auch hier erschienen keine Krystalle, die Flüssigkeit verflüchtigte sich aber beim stärkeren Einengen unter Zersetzung vollständig, was am starken Geruch der Amine zu erkennen war.

Ein dickes Öl erhält man auch, wenn man eine mit Stickstoffwasserstoffsäure versetzte Lösung von Cholin einengt. Krystallisation erfolgte auch nach 2 Monaten nicht.

Weitere Versuche wurden mit Triäthanolamin, Anilin, m-Chloranilin, Methyl- und Dimethylanilin durch deren Auflösen in einem Überschuß von Stickstoffwasserstoffsäure angesetzt. Bei starkem Eindampfen der Lösungen konnte das Azidion nicht mehr nachgewiesen werden. Offenbar hydrolysieren sich die gebildeten Verbindungen sehr weitgehend, zersetzen und verflüchtigen sich aber vollständig bei erhöhter Temperatur beim Eindampfen der Lösungen:

$$Am\,N_3 + H_2O \rightleftharpoons Am\,OH + HN_3.$$

Zusammenfassung

Es wurden die Darstellungsmethoden und Eigenschaften folgender 21 neuer Verbindungen von organischen Basen mit Stickstoffwasserstoffsäure beschrieben:

Nr.	Verbindung	Schmp. ° C	Nr.	Verbindung	Schmp. ° C
1	Äthylaminazid	65	11	Di-isoamylaminazid	176
2	n-Propylaminazid	verflüchtigt sich	12	Äthylendiaminazid	172
			13	Propylendiaminazid	166
3	n-Buthylaminazid	85	14	Diamidopropanolazid	115
4	Isobuthylaminazid	115	15	Guanidinazid	46
5	Allylaminazid	verflüchtigt sich	16	Amidoguanidinazid	123
			17	Benzylaminazid	157
6	Dimethylaminazid	74	18	Piperidinazid	60
7	Diäthylaminazid	48	19	Amidocyclohexanazid	112—113
8	Di-n-propylaminazid	101	20	Piperazinazid	180—181
9	Di-n-buthylaminazid	143	21	„Nitronazid"	160
10	Di-isobuthylaminazid	135			

Alle diese Verbindungen sind krystalline Stoffe, meistens weiß und können nicht als Sprengstoffe betrachtet werden.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel

Zur Kenntnis der Phenol-Formaldehydharze-Resole: Acetylierung von Phenolalkoholen

Von **R. Barthel**

(Eingegangen am 23. Juni 1942)

Durch die namentlich in der letzten Zeit veröffentlichten zahlreichen Arbeiten insbesondere von v. Euler und Mitarb.[1]), Zinke und Mitarb.[2]) und anderen ist die ältere Auffassung, wie sie insbesondere von Megson, Koebner und Houwink vertreten wurde[3]), daß Resole ebenso wie die durch saure Kondensation erhältlichen Novolakharze aus Verbindungen vom Typ des Dioxydiphenylmethans und der entsprechenden längerkettigen (höhermolekularen) Verbindungen zusammengesetzt seien, mit dem einzigen Unterschied natürlich, daß Resole außerdem noch reaktionsfähige CH_2OH-Gruppen enthalten, dahin berichtigt worden, daß auch, oft sogar bevorzugt, Verbindungen vom Typ des Dioxydibenzyläthers beim Aufbau von Resolharzen beteiligt sind; außerdem Verbindungen, die sich vom „Chinonmethid" ableiten, wie dies insbesondere durch die Arbeiten von Hultzsch[4]) nahegelegt wird. Allen diesen Arbeiten ist mehr oder weniger gemeinsam, daß vermutlich wegen der nur zu bekannten Schwierigkeiten, aus alkalisch kondensierten Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, die aus Phenol selbst (und gleiches gilt für m-Kresol bzw. m-Kresolhaltige Mischungen von techn. Kresol), nennenswerte Mengen

[1]) Letzte Arbeiten vgl. C. 1942, I, 2589 f.

[2]) Letzte Arbeiten vgl. Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 151 f (1942).

[3]) Betr. Zusammenstellung der älteren Lit. vgl. R. Barthel, „Zur Kenntnis der Phenol-Formaldehydharze", Diss. Leipzig 1936.

[4]) Ber. dtsch. chem. Ges. 74, 898 f (1941).

an definierten Einzelindividuen zu isolieren, die diesbezüglichen Arbeiten mit solchen Phenolen als Ausgangskomponenten durchgeführt worden sind, die infolge Substitution von zur phenolischen OH-Gruppe o- bzw. p-ständigen Wasserstoffatomen durch Methylgruppen, Halogen usw. eine abgeschwächte Reaktionsfähigkeit zeigen. Ob und in welchem Umfange die an solchen „Modellen" gewonnenen Erfahrungen auf die entsprechenden aus Phenol selbst erhältlichen Kondensationsprodukte übertragbar sind, ist nicht entschieden; für ihre systematische Untersuchung hinsichtlich Zusammensetzung und Verhalten beim Erhitzen auf höhere Temperatur (Härtung) dürfte sich der Verschluß der phenolischen OH-Gruppen durch Verätherung bzw. Veresterung empfehlen, da hierdurch bekanntlich eine verhältnismäßig weitgehende thermische Stabilität der Produkte erzielt wird. Um, nach Möglichkeit, eine Trennung von einzelnen darin enthaltenen Bestandteilen durch — Destillation — zu erreichen, wird man in erster Linie dafür die Methylierung bzw. Acetylierung heranziehen. Erstere verläuft, soweit bisher geprüft, sowohl mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung als auch mit Diazomethan ziemlich träge und unvollständig, wenigstens solange man bei Raumtemperatur arbeitet. Über die Methylierung von Phenolalkoholgemischen (aus Phenol erhalten) und anschließende Oxydation hat K. H. Meyer[1]) ohne nähere Angaben kurz berichtet. Um prinzipiell festzustellen, ob die Acetylierung von Phenolalkoholen für eine evtl. Trennung von Phenolalkoholgemischen, d. h. für eine Charakterisierung auch von technischen Resolen in Betracht kommt, wurden zunächst aus verschiedenen Phenolalkoholen durch Behandlung mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Wärme (durchweg 3-stündiges Kochen ohne Zusätze mit anschließendem Abdestillieren von unverbrauchtem Anhydrid usw.) die vollständig acetylierten Produkte hergestellt. Unter den angewandten Bedingungen tritt eine nennenswerte „Verharzung" der Phenolalkohole, wie sie erstmals vor langen Jahren von Beilstein und Seelheim[2]) am Beispiel des Saligenins beobachtet wurde, nicht ein. Weiter wurden einzelne Phenolalkohole im Gemisch mit Phenol der gemeinsamen Acetylierung unterworfen und

[1]) Transact. Faraday Soc. **32**, 347.
[2]) Liebigs Ann. Chem. **117**, 87 (1861).

anschließend die acetylierten Produkte durch Destillation getrennt. Schließlich wurde ein durch kurzes Erhitzen von p-Kresolmonoalkohol erhaltenes „Harz" nach erfolgter Acetylierung aufgetrennt.

1. Diacetat aus Saligenin (o-Oxybenzylalkohol), $Sdp._{1\,mm}$ = 103 bis 104°, farblose Flüssigkeit.

4,936 mg Subst.: 11,445 mg CO_2, 2,580 mg H_2O.

$C_{11}H_{12}O_4$ Ber. C 63,43 H 5,79 Gef. C 63,25 H 5,85

0,3674 g „Acetat" verbrauchten kalt verseift 7,2 ccm 0,5 n-KOH (in Methanol), ber. 7,07 ccm.

Das 4-Acetoxy-benzylacetat[1]) ist bekannt ($Sdp._{11\,mm}$ = 155—157°), aber auf anderem Wege erhalten worden.

2. Diacetat aus p-Kresolmonoalkohol, $Sdp._{1\,mm}$ = 122—123°, farblose Flüssigkeit.

4,942 mg Subst.: 11,700 mg CO_2, 2,810 mg H_2O.

$C_{12}H_{14}O_4$ Ber. C 64,83 H 6,35 Gef. C 64,60 H 6,36

0,1272 g „Acetat" verbrauchten zur (kalten) Verseifung 2,3 ccm 0,5 n-KOH (in Methanol) ber. 2,29 ccm.

3. Triacetat aus p-Kresoldialkohol, farblose, ziemlich viscose Flüssigkeit[2]), $Sdp._{1\,mm}$ = 157—158°.

5,527 mg Subst.: 12,360 mg CO_2, 3,010 mg H_2O.

$C_{15}H_{18}O_6$ Ber. C 61,19 H 6,17 Gef. C 61,02 H 6,10

0,8902 g „Acetat" verbrauchten kalt verseift 18,2 ccm 0,5 n-KOH (in Methanol), ber. 18,16 ccm.

Bei der Verseifung von p-Kresoldialkoholtriacetat mit 1,0 n-wäßriger KOH bei Raumtemperatur wird übrigens nur zum Teil p-Kresoldialkohol zurückgebildet, zum größeren Teil entstehen dabei andere offenbar höhermolekulare Produkte, möglicherweise (mit Vorbehalt) Verbindungen, in denen die Phenolreste durch Äthersauerstoff gebunden sind, wobei erstere noch reaktionsfähige CH_2OH-Gruppen enthalten.

4. Saligenin (= o-Oxybenzylalkohol) und Phenol (je 0,01 Mol) wurden in der angegebenen Weise mit Essigsäureanhydrid (35 ccm) umgesetzt. Durch Destillation wurden (unter Berücksichtigung der bei den angewandten kleinen Mengen unvermeidlichen Verluste) annähernd die erwarteten Mengen an Acetylphenol einerseits und o-Acetoxybenzylacetat andererseits erhalten.

5. 4,2 g p-Kresoldialkohol und 4,7 g Phenol (Molverhältnis 1 : 2) wurden mit 150 ccm Essigsäureanhydrid acetyliert. Durch Destillation

[1]) Beilstein VI. 1. Erg.-Bd., S. 440.

[2]) DRP. 395704, dort ist angegeben Sdp. bei 12 mm = 212°.

wurden erhalten 50 % der zu erwartenden Menge an Acetylphenol = 3,4 g vom $Sdp._{1\,mm}$ = 50—51° (der Rest ging infolge ungenügender Kühlung verloren) und 90 % der theoretisch zu erwartenden Menge an p-Kresoldialkoholtriacetat = 6,6 g von den angegebenen Eigenschaften. Kolbenrückstand geringfügig.

6. p-Kresolmonoalkohol wurde kurze Zeit auf etwa 150° (Innentemperatur) erhitzt. Das gebildete „Harz" wurde in wenig Äther aufgenommen, dann acetyliert. Neben wenig p-Kresolmonoalkoholdiacetat und einem bisher nicht untersuchten Destillationsrückstand wurde ein Acetylprodukt erhalten, das nach Verseifung den kürzlich von v. Euler und Mitarbeitern[1]) beschriebenen Bis-(2-oxy-5-methylbenzyl)-äther vom Schmp. 101—102° lieferte, der bereits früher von N. J. L. Megson und W. A. Wood[2]) erhalten wurde, aber fälschlich für 3-Oxy-methyl-2,2'-oxy-5,5'-dimethyldiphenylmethan gehalten worden war. Gibt mit $FeCl_3$ keine Blaufärbung.

5,073 mg Subst.: 13,830 mg CO_2, 3,270 mg H_2O.

$C_{16}H_{18}O_3$ Ber. C 74,38 H 7,03 Gef. C 74,38 H 7,21

Die Versuche werden in dem eingangs bezeichneten Umfange fortgesetzt.

---

[1]) C. **1942**, I, 2589.

[2]) C. **1938**, I, 442; Nature (London) **140**, 642/643 (1937).

Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

Die chemische Molekulargewichtsbestimmung von Polystyrolen I[1, 2])

Von **Werner Kern** und **Hermann Kämmerer**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. Juli 1942)

I. Konstitutionsermittlung von Makromolekülen

Die Makromoleküle der Hochmolekularen sind aus kleinen Grundbausteinen oder Grundmolekülen aufgebaut. Die Konstitutionsaufklärung umfaßt deshalb nach der Erkenntnis des Baues dieser Grundbausteine die Festlegung der Struktur der aus den Grundbausteinen aufgebauten Molekülketten und die Bestimmung von Sondergruppen wie z. B. von Endgruppen und Verzweigungsstellen. Hieran schließt sich dann die Bestimmung der Molekülgröße an. Während zur Konstitutionsbestimmung überwiegend nur chemische Methoden herangezogen werden können, dienen zur Molekülgrößenbestimmung physikalische und chemische Methoden. Dabei ist es notwendig, die Anwendungsmöglichkeit und den Anwendungsbereich dieser Methoden zu erkennen, um Fehlschlüsse zu vermeiden.

Das allgemeine Prinzip der Molekülgrößenbestimmung auf chemischem Wege beruht auf der quantitativen Bestimmung bekannter, charakteristischer Gruppen wie z. B. von Endgruppen. Aus dem Gehalt an Endgruppen kann bei linearen Makromolekülen in einfacher Weise auf die Molekülgröße geschlossen werden. Diese Methode liefert auch in solchen Fällen, in denen die Anzahl der Endgruppen pro Makromolekül nicht genau bekannt ist, eine chemische Mindestmolekülgröße in

[1]) 307. Mitt. über makromolekulare Verbindungen. 306. Mitt. vgl. H. Staudinger u. H. Schnell, Forschungsber. des Zellwolle- und Kunstseide-Ringes, im Druck.

[2]) H. Kämmerer, Diss. Freiburg i. Br. 1941.

demselben Sinne, in dem bei niedermolekularen Verbindungen durch Bestimmung einer charakteristischen Gruppe ein hypothesenfreies Mindestmolekulargewicht berechnet werden kann. Ist die Anzahl der charakteristischen Gruppen pro Molekül bekannt, z. B. 2 Endgruppen in linearen Makromolekülen, so ergibt sich hieraus in einfacher Weise das wahre chemische Molekulargewicht.

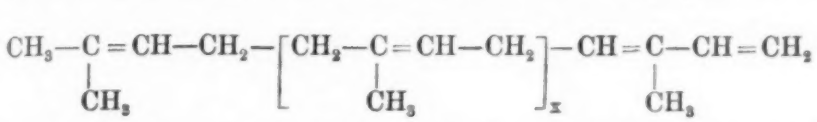
Die physikalischen Methoden zur Molgewichtsbestimmung liefern keine echten Molekulargewichte im chemischen Sinne, sondern Teilchengewichte. Der Nachweis, daß diese Teilchengewichte chemische Molekulargewichte sind, muß in jedem Falle erst erbracht werden, wie dies auch bei niedermolekularen Verbindungen geschieht. Das physikalische Teilchengewicht ist, im Gegensatz zum chemischen Molgewicht, meist ein Höchstwert. Der Vergleich polymerhomologer und polymeranaloger Reihen [1]), auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ergibt die Möglichkeit, aus den physikalischen Teilchengrößen auf das wahre chemische Molekulargewicht — nämlich die Summe der Gewichte der durch Hauptvalenzen gebundenen Atome — zu schließen. Dabei haben wir von anormalen Erscheinungen [2]) z. B. des osmotischen Druckes oder der kryoskopischen Effekte, die natürlich solche Schlußfolgerungen unmöglich machen können, abgesehen.

Chemische Molekülgrößenbestimmungen sind bisher an vielen makromolekularen Stoffen ausgeführt worden. So versuchte Pummerer [3]) beim Naturkautschuk durch völligen Abbau mit Ozon und Bestimmung aller entstehenden Bruchstücke einen Einblick zu erhalten. Entsprechend der Formel des Naturkautschuks mit einer angenommenen, konjugiert ungesättigten Endgruppe

[1]) H. Staudinger, Organ. Kolloidchemie. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1941.

[2]) H. Staudinger u. E. Dreher, Liebigs Ann. Chem. **517**, 73 (1935); H. Staudinger, W. Kern u. J. Jimenez Herrera, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2346 (1935); K. Heß, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2867 (1921); **68**, 134 (1935); M. Ulmann, Molekülgrößenbestimmungen hochpolymerer Naturstoffe, Dresden u. Leipzig: Steinkopff 1936; H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 1577 (1937); F. Klages, Kolloid-Z. **93**, 19 (1940).

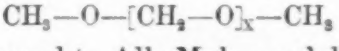
[3]) R. Pummerer, G. Matthäus u. L. Socias-Vinals, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 170 (1936).



sind als Spaltstücke Lävulinaldehyd, Methylglyoxal, Aceton, Formaldehyd zu erwarten. Durch reduktive Spaltung des Kautschukozonids und sorgfältige Aufarbeitung konnte gezeigt werden, daß auf 1000 Isoprenreste noch keine Isoprenendgruppe mit konjugierten Doppelbindungen kommen kann; doch waren sichere Schlußfolgerungen auf die Molekülgröße nicht möglich.

Auch bei der nativen Cellulose brachten die zahlreichen quantitativen Endgruppenbestimmungen[1]) kein sicheres Ergebnis, wohl aber bei durch Hydrolyse erhaltenen abgebauten Cellulosen, bei denen die Struktur der Endgruppen eine quantitative Bestimmung möglich macht. Auf die komplizierteren Verhältnisse bei den Polysacchariden mit verzweigten Makromolekülen wie Stärke und Glykogen soll hier nicht eingegangen werden, ebenso auch nicht auf die Proteine.

Synthetische hochmolekulare Stoffe, die durch Polykondensation erhalten werden, z. B. Polyacetale wie insbesondere Polyoxymethylene[2]), oder auch Polyester[3]) wie die Poly-ω-oxydecansäuren, sind wohl bisher die schönsten Beispiele für eine gesicherte Endgruppenbestimmung auf chemischem Wege. Es wurden z. B. Polyoxymethylendimethyläther bis zum Durchschnittspolymerisationsgrad 100



hergestellt und untersucht. Alle Makromoleküle hatten dieselben Endgruppen, waren also „polymereinheitlich". Die quantitative Bestimmung dieser Endgruppen ergab eine Molekülgröße, die mit kryoskopischen Messungen übereinstimmte; viscosimetrische Messungen bestätigten die Staudingersche Viscositätsbeziehung.

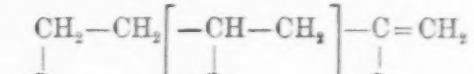
---

[1]) M. Bergmann u. H. Machemer, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 316 (1930); H. Staudinger u. K. Eder, J. prakt. Chem. [2] **159**, 39 (1941); W. N. Haworth u. H. Machemer, J. chem. Soc. (London) **1932**, 2270; K. Heß u. F. Neumann, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 721 (1937); E. Husemann u. O. H. Weber, Naturwiss. **30**, 280 (1942).

[2]) H. Staudinger u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **474**, 145 (1929); H. Staudinger u. W. Kern in „Die hochmol. organ. Verb.", Springer Berlin 1932, S. 224.

[3]) W. H. Corothers u. F. J. von Natta, J. Amer. chem. Soc. **55**, 4714 (1933); H. Staudinger u. O. Nuss, J. prakt. Chem. [2] **157**, 283 (1941).

Bei synthetischen makromolekularen Stoffen, die durch Polymerisation erhalten werden, wie z. B. Polystyrol, war bisher eine Molekülgrößenbestimmung nach der Endgruppenmethode nicht durchführbar. An Versuchen hierzu hat es nicht gefehlt. So hat Signer[1]) versucht, mit Hilfe des Ramanspektrums, eine vermutete endständige Doppelbindung zu erfassen, entsprechend der folgenden Formel:



Whitby[2]) schließt bei niedermolekularen Polystyrolen aus der Bromaddition auf eine endständige Doppelbindung, während Risi und Gauvin[3]) eine endständige Indenringbildung annehmen. Um zu analytisch bestimmbaren Endgruppen zu kommen, versuchten Staudinger und Heuer[4]) durch Oxydation von Polystyrol zu Polystyrolcarbonsäuren zu gelangen. Die Polymerisation von Styrol bei Gegenwart von Inhibitoren wie Chinon[5]) oder Lösungsmittel wie Chlorbenzol[6]) lieferte bisher keine Polymerisate mit charakteristischen Endgruppen, so daß eine hierauf basierende Molekülgrößenbestimmung bisher nicht durchführbar war.

Die Molekulargewichtsbestimmungen der Polystyrole und die aller anderen Polyvinyl- und Polyacrylverbindungen beruhen bisher auf physikalischen Bestimmungsmethoden, insbesondere auf osmotischen und viscosimetrischen Messungen. Von einer chemischen Bestimmungsmethode konnte eine wertvolle Ergänzung und Bestätigung der Ergebnisse der physikalischen Methoden erwartet werden und darüber hinaus neue Erkenntnisse über den Bau der durch Polymerisation erhaltenen Makromoleküle.

[1]) R. Signer u. J. Weiler, Helv. chim. Acta **15**, 649 (1932).

[2]) G. St. Whitby, Trans. Faraday Soc. **32**, 315 (1935). Man vergleiche H. Staudinger u. O. Steinhofer, Liebigs Ann. Chem. **517**, 35 (1935).

[3]) J. Risi u. D. Gauvin, Canad. J. Res. **14**, 255 (1936).

[4]) H. Staudinger u. W. Heuer in „Die hochmol. organ. Verb." Springer Berlin 1932, S. 161.

[5]) J. W. Breitenbach u. Mitarb., Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1438 (1938); **74**, 1386 (1941); S. G. Foord, J. chem. Soc. (London) **1940**, 48.

[6]) J. W. Breitenbach, Naturwiss. **29**, 708 (1941).

II. Bestimmbare Endgruppen durch Polymerisation mit gekennzeichneten Katalysatoren

Der Ausgangspunkt unserer Untersuchungen waren Überlegungen über die Rolle der Katalysatoren bei der Kettenpolymerisation von Vinylverbindungen. Wir wissen, daß die Kettenpolymerisation[1]) durch eine Primärreaktion (Startreaktion) ausgelöst wird; die anschließende Wachstumsreaktion, bei der die Molekülkette entsteht, wird durch den Kettenabbruch beendet. Für die Bildung einer der „Endgruppen" ist sicher die Primärreaktion verantwortlich zu machen, während es nicht sicher ist, ob auch bei der Kettenabbruchreaktion Endgruppen gebildet werden. Als Kettenabbruch wird heute häufig die Rekombination wachsender Ketten, der sogenannten Makroradikale, angenommen. Zwei Makroradikale sättigen sich gegenseitig ab und bilden dadurch das fertige Makromolekül; die beim Kettenabbruch gebildete Molekülgruppe ist in diesem Fall sicher keine Endgruppe, sondern liegt in der Molekülkette. Es ist selbstverständlich auch möglich, daß die Abbruchreaktion in einem anormalen Wachstumsschritt besteht und dabei eine echte Endgruppe gebildet wird. Sicher ist aber, daß mindestens eine Endgruppe bei der Startreaktion entsteht. Wenn es also gelingt, bei dieser Reaktion eine charakteristische und analytisch erfaßbare Endgruppe in das Makromolekül einzubauen, so ist damit eine wesentliche Voraussetzung für die Molekülgrößenbestimmung auf chemischem Wege gegeben. Falls der Kettenabbruch durch Rekombination wachsender Ketten erfolgt, sind bei linearen Polymerisatmolekülen beide Endgruppen durch Primärreaktionen entstanden und enthalten also beide die analytisch bestimmbare Molekülgruppierung.

Die Startreaktion kann spontan erfolgen, aber auch durch Katalysatoren ausgelöst werden. Bei der spontanen Polymerisation, ebenso bei der durch Licht angeregten Polymerisation konnte die Bildung einer charakteristischen Endgruppe nicht erwartet werden, wohl aber bei der katalytischen. Als geeignete

[1]) H. Staudinger in „Die hochmol. organ. Verb.", Springer Berlin 1932, S. 149; Organ. Kolloidchemie, Vieweg & Sohn, Braunschweig, II. Auflage 1941, S. 156; G. V. Schulz, Ergebn. der exakt. Naturw. 17, 367 (1938).

Katalysatoren kommen in erster Linie organische Peroxyde, aber auch radikalbildende Stoffe wie z. B. Tetraphenylbernsteinsäuredinitril[1]) in Betracht. Wir haben uns zunächst zur Anwendung von organischen Peroxyden entschlossen und als monomere Vinylverbindung Styrol gewählt. Über die Wirkungsweise dieser Peroxyde, wie z. B. Benzoylperoxyd, ist bisher bekannt, daß sie die Primärreaktion auslösen. Dabei bildet sich zunächst eine noch unbekannte Verbindung des Peroxydes (PO) mit monomerem Styrol [M][2]), deren Bildung etwa 4,5 Cal verbraucht. Diese Zwischenverbindung (PO × M) löst dann unter Übergang in einen angeregten Zustand den eigentlichen Primärakt und damit die Polymerisationskette aus. Ob sie dabei sich nur umlagert (a) oder aber zerfällt (b), ob also das Peroxyd in das Makromolekül eingebaut wird oder aber als echter Katalysator regeneriert wird (eventuell auch als Zerfallsprodukt abgespalten wird), war bisher noch nicht bekannt. Die Reaktionsmöglichkeiten der Aktivierungsreaktion werden durch das folgende Schema wiedergegeben:

$$PO + M \longrightarrow PO \times M - 4{,}5\ Cal \begin{cases} \nearrow (PO \times M)^* & (a) \\ \searrow PO + M^* & (b) \end{cases}$$

Es war eines der Ziele der vorliegenden Arbeit, diese Fragen zu entscheiden. Nur der unter (a) formulierte Reaktionsweg bot die Möglichkeit, charakteristische Endgruppen in die Makromoleküle einzubauen und dann eine chemische Molekülgrößenbestimmung durchzuführen. Entsprechend der schematischen Formulierung der Aktivierungsreaktion kann die Wachstumsreaktion formuliert werden:

$$(PO \times M)^* + n\,M \longrightarrow PO \times M^*_{n+1}$$

und der Kettenabbruch durch gegenseitige Absättigung zweier wachsender Ketten:

$$PO \times M^*_{n+1} + PO \times M^*_{m+1} \longrightarrow PO \times M_{n+m+2} \times PO$$

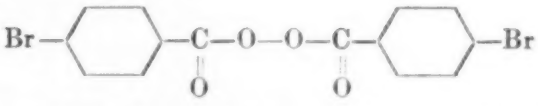
Um nun das Schicksal des peroxydischen Katalysators verfolgen zu können, haben wir das Benzoylperoxyd durch ein

---

[1]) G. Wittig u. G. V. Schulz, Naturwiss. 27, 387 (1939).

[2]) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 39, 246 (1938).

charakteristisches Atom gekennzeichnet. Wir haben p-Brombenzoylperoxyd angewandt:



Solche Katalysatoren bezeichnen wir als „gekennzeichnete Katalysatoren". Es ist selbstverständlich möglich, auch andere Atome oder Atomgruppierungen zur Markierung anzuwenden. Der Sinn der Kennzeichnung ist ja nur, analytisch leicht erfaßbare Gruppen einzuführen, die auch in sehr geringen Mengen noch sicher bestimmt werden können. Denn bei hohen Molgewichten ist der Anteil der Endgruppen natürlich sehr gering. So könnte man z. B. daran denken, die Polymerisation von Vinylchlorid mit Hilfe von Nitrobenzoylperoxyd zu katalysieren und N-Bestimmungen zur Endgruppenbestimmung durchzuführen[1]), da kleine Mengen von Br neben sehr viel Cl nur sehr schwer bestimmbar sind. Bei sehr hohen Molgewichten kann Tribrombenzoylperoxyd oder Jodbenzoylperoxyd[2]) an Stelle des Monobrombenzoylperoxyds treten und dadurch der Endgruppennachweis wesentlich empfindlicher gestaltet werden.

Die hier skizzierte Methode ist bisher auf Styrol, Vinylacetat und Methacrylsäuremethylester angewandt worden und hat hierbei zum Erfolg geführt. Es sollen im folgenden nur die Versuche mit Styrol behandelt werden. Um den Anschluß an die zahlreichen Molekülgrößenbestimmungen an Polystyrolen, die osmotisch, ultrazentrifugal und viscosimetrisch durchgeführt worden sind[3]), zu gewinnen, wollen wir zunächst zeigen, daß sich p-Brombenzoylperoxyd bei der Polymerisation ebenso verhält wie Benzoylperoxyd und Polymerisate von demselben Polymerisationsgrad liefert. Wir haben hierzu Polymerisationen von Styrol in Toluol mit gleichen molekularen Konzentrationen von Benzoylperoxyd und p-Brombenzoylperoxyd bei 50° durchgeführt; an den erhaltenen Polystyrolen wurden Viscositäts-

[1]) Versuche in dieser Richtung werden später mitgeteilt.

[2]) Natürlich unter der Voraussetzung, daß diese Peroxyde noch katalytisch wirksam sind.

[3]) H. Staudinger, Organische Kolloidchemie. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 2. Auflage 1941, S. 170ff.

messungen ausgeführt und daraus die Polymerisationsgrade nach Staudinger bestimmt. Dabei dienten, wie auch bei den späteren Angaben von Polymerisationsgraden, als Grundlage die von G. V. Schulz und Mitarbeitern[1][2]) angegebenen K_m-Konstanten, die sich aus den zuverlässigsten, bisher veröffentlichten viscosimetrischen und osmotischen Messungen an Polystyrolen errechnen. Für Fraktionen wurde angenommen: $K_m = 0{,}46 \cdot 10^{-4}$[1]), für Polymerisate: $K_m = 1{,}43 \cdot 0{,}46 \cdot 10^{-4} = 0{,}66 \cdot 10^{-4}$[2]). Polymerisate von Styrol in Toluol (Konzentration von Styrol in Mol/Liter), hergestellt bei 50°, ergeben für Benzoylperoxyd bzw. p-Brombenzoylperoxyd (Konz. in Mol/Liter) gut übereinstimmende Polymerisationsgrade DP (Tab. 1).

Tabelle 1

Polymerisation von Styrol in Toluol bei 50°
mit peroxydischen Katalysatoren

Polymerisat*)	Katalysator	Konzentration in Mol/Liter		DP
		Styrol	Katalysator	
P 9	BPO**)	3,44	0,02167	500
P10	p-BrBPO***)	3,44	0,02169	456
P 8	BPO	1,71	0,110	72
P11	p-BrBPO	1,70$_6$	0,111	72

*) Nichtfraktionierte Polymerisate werden mit dem Buchstaben P und einer Zahl bezeichnet. Über die Herstellung vergleiche man Tab. 3.

**) BPO = Benzoylperoxyd.

***) p-BrBPO = p-Brombenzoylperoxyd.

[1]) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 39, 253 (1938). Bei gut fraktionierten Produkten, wie sie in der vorliegenden Arbeit fast durchweg untersucht wurden, ergibt die Berechnung von Molgewichten oder Polymerisationsgraden aus Viscositätsmessungen unmittelbar „mittlere" oder „osmotische" Werte im Sinne von Schulz (a. a. O.) und Kern (R. Houwink, Chemie u. Technologie der Kunststoffe, Akadem. Verlagsges. Leipzig, 2. Auflage, S. 145). Wir bezeichnen solche Werte im folgenden mit $\overline{M}$ = mittleres Molgewicht oder $\overline{P}$ = mittlerer Polymerisationsgrad.

[2]) G. V. Schulz u. A. Dinglinger, Z. physik. Chem. (B) 43, 47 (1939). Bei der Umrechnung von viscosimetrischen Messungen an nicht oder wenig fraktionierten Polymerisaten werden für Molgewichte oder Polymerisationsgrade Durchschnittswerte erhalten, die wegen der Polymolekularität eine gewisse Unsicherheit enthalten; sie werden mit DM bzw. DP bezeichnet.

Es zeigt sich also, daß unter vergleichbaren Bedingungen Benzoylperoxyd und p-Brombenzoylperoxyd die Polymerisation von Styrol in gleicher Weise katalysieren; dies geht auch daraus hervor, daß für die durch p-Brombenzoylperoxyd katalysierte Styrolpolymerisation dieselben qualitativen und quantitativen Beziehungen gültig sind (Tab. 2), wie sie von Schulz und Husemann[1]) für die Bruttogeschwindigkeit v_{Br} (umgesetztes Styrol in Mol pro Liter pro Sekunde) der durch Benzoylperoxyd katalysierten Polymerisation von Styrol, der Katalysatorkonzentration c_{Kat} (Mol pro Liter) und dem mittleren Polymerisationsgrad $\bar{P}$ aufgestellt wurden. Mit fallendem Katalysatorgehalt bei sonst gleichen Polymerisationsbedingungen fällt die Bruttogeschwindigkeit und steigt der Polymerisationsgrad. Wenn bei einer Meßreihe die Konzentration des Styrols und die Polymerisationstemperatur konstant gehalten werden, gelten für Benzoylperoxyd[1]) und nach Tab. 2 auch für p-Brombenzoylperoxyd die folgenden Beziehungen:

$$v_{Br} \cdot \bar{P} = \text{konst.} \qquad \bar{P} \cdot c_{Kat}^{\frac{1}{2}} = \text{konst.}$$

Tabelle 2

Bruttogeschwindigkeit v_{Br} und Polymerisationsgrad $\bar{P}$ der durch p-Brombenzoylperoxyd katalysierten Polymerisation von Styrol in Toluol bei 50° in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration $c_{Kat.}$; c_{Styrol} = 1,67 Mol/Liter

Polymerisat[2])	Polym.-zeit Stunden	Umsatz %	c_{Kat} Mol/Liter	$v_{Br} \cdot 10^6$ Mol/Liter / sec	$\bar{P}$	$v_{Br} \cdot \bar{P} \cdot 10^4$	$\bar{P} \cdot c_{Kat}^{\frac{1}{2}}$
P14	140	88	0,0992	2,91	109	3,2	34,4
P36	286	94	0,0485	1,52	164	2,5	36,1
P37	287	82	0,0242	1,33	238	3,2	36,9
P38	287	50,3	0,0048	0,81	550	4,5	38,1

Aus der Übereinstimmung der Polymerisationsgrade $\bar{P}$ (Tab. 1) der unter vergleichbaren Bedingungen mit Benzoylperoxyd bzw. p-Brombenzoylperoxyd hergestellten Styrolpolymerisate und aus der Gültigkeit der für die Polymerisation mit Benzoylperoxyd aufgestellten Beziehungen bei der Polymerisation mit p-Brombenzoylperoxyd (Tab. 2) folgt, daß wir

[1]) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) 39 272 (1938).
[2]) Über die Herstellung vergleiche man Tab. 3.

bei der Berechnung von Polymerisationsgraden der mit p-Brombenzoylperoxyd hergestellten Styrolpolymerisate die K_m-Konstanten, wie sie sich aus osmotischen und viscosimetrischen Messungen an mit Benzoylperoxyd hergestellten Styrolpolymerisaten ergeben haben, anwenden dürfen[1]). Die Berechtigung hierzu erscheint an sich trivial. Wir wissen aber aus Versuchen mit anderen Derivaten des Benzoylperoxyds[2]), daß der Polymerisationsverlauf sehr stark von demjenigen mit Benzoylperoxyd abweichen kann. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dann die Übertragung der K_m-Konstanten zu Fehlschlüssen führen müßte, da ja diese Konstanten auch stark von der Polymerisationstemperatur abhängen.

III. Nachweis des Einbaues peroxydischer Katalysatoren in den bei der Polymerisation gebildeten Makromolekülen

Um die Frage des Einbaues eines peroxydischen Katalysators in die Polystyrolmakromoleküle zu klären, wurde eine Reihe von Polystyrolen durch Polymerisation von Styrol[3])[4]) in Toluollösung bei 50° unter Zusatz von verschiedenen Mengen von Benzoylperoxyd[5]) bzw. p-Brombenzoylperoxyd[5]) hergestellt. Eine Zusammenstellung findet sich in Tab. 3; die Polymerisate sind nach steigenden Mengen der angewandten Katalysatoren geordnet.

Zur Reinigung wurden die so hergestellten Polystyrole mit Methanol ausgefällt, gewaschen und noch mehrmals umgefällt. Das Umfällen geschah durch Wiederauflösen in Toluol und Fällung mit dem etwa 10-fachen Volumen an Methanol. Die Zahl der Umfällungen war mindestens 12, in vielen Fällen aber bis zu 20 und mehr. Umgefällte Polymerisate werden mit dem Buchstaben U und der Nummer des Polymerisates bezeichnet; dabei wird die Zahl der Umfällungen in römischen Ziffern angefügt. U10 XX ist also das 20-mal umgefällte Polymerisat P10.

---

[1]) Osmotische Messungen an mit p-Brombenzoylperoxyd hergestellten Polystyrolen sind beabsichtigt.

[2]) Unveröffentlichte Versuche mit m-Nitrobenzoylperoxyd.

[3]) Für die freundliche Überlassung von monomerem Styrol danken wir der Direktion der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen.

[4]) Das Styrol wurde mehrmals mit etwa 2 n-Natronlauge ausgeschüttelt, um das als Stabilisator verwendete Hydrochinon zu entfernen, mit Wasser nachgewaschen, über Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum destilliert; ein Vor- und ein Nachlauf wurden verworfen.

[5]) Die Benzoylperoxyde wurden aus den Säurechloriden mit H_2O_2 und NaOH hergestellt und mehrmals durch Eingießen von Chloroformlösungen in Methanol gereinigt.

Tabelle 3

Polymerisation von Styrol in Toluollösung bei 50°

Polymerisat	Styrol		Katalysator		Toluol in ccm
	in g	in Mol pro Ltr. Lösung	in g	in % ber. auf Styrol	
a) mit Benzoylperoxyd					
P 9	7,47	3,59	0,11	1,5	12,8
P 8	10,80	1,81	1,50	15,0	45,5
P 13	13,88	1,70	2,08	15.0	63,0
b) mit p-Brombenzoylperoxyd					
P 38	13,88	1,67	0,155	1,12	65,0
P 10	7,47	3,59	0,18	2,4	12,8
P 37	13,88	1,67	0,775	5,6	65,0
P 36	13,88	1,67	1,55	11,2	65,0
P 14	13,88	1,70	3,10	22,4	63,0
P 11	11,01	1,70	2,73	24,8	50,1
P 12	19,98	1,70	4,96	24,8	91,0
P 17	9,99	1,70	3,72	37,2	45,5

Wenn der peroxydische Katalysator bei der Polymerisation in das entstehende Makromolekül eingebaut wird, so darf er durch Umfällung des Polymerisates aus diesem nicht vollständig abtrennbar sein. Bei der Anwendung des p-Brombenzoylperoxyds als Katalysator heißt dies also, daß die Polymerisate auch durch sehr häufiges Umfällen nicht frei von Brom erhalten werden können. Dies ist nun tatsächlich der Fall. Ein mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisiertes Polystyrol P 11 zeigte nach 20 Umfällungen (U 11 XX) noch einen Bromgehalt von 2,61%. Mischt man dagegen einem Polystyrol P 13, das mit nichtsubstituiertem Benzoylperoxyd hergestellt wurde und der Vergleichbarkeit halber dasselbe Molekulargewicht hatte wie das mit p-Brombenzoylperoxyd hergestellte Polymerisat, nachträglich p-Brombenzoylperoxyd zu, so kann dieses Polystyrol durch einige Umfällungsoperationen von seinem Bromgehalt befreit werden[1]) (Tab. 4 und 5).

Um festzustellen, wieviele Umfällungen notwendig sind, um ein mit p-Brombenzoylperoxyd verunreinigtes Polystyrol

[1]) Dieses Ergebnis haben wir durch wiederholte Analysen, auch unter Anwendung hoher Einwaagen, sichergestellt. Es sei noch bemerkt, daß eine gesättigte p-Br-BPO-Lösung in Toluol unter den Bedingungen der Fällung, also bei Zusatz der 10-fachen Menge an Methanol, vollständig klar bleibt.

Tabelle 4

Umfällung von mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisiertem Polysytrol im Vergleich mit Polystyrol, das mit p-Brombenzoylperoxyd verunreinigt wurde

Polymerisat	Polymerisationskatalysator	Molekulargewicht $\overline{M}$	Zahl der Umfällungen	Brombestimmung	
				Einwaage in mg	Br in %
P 11	p-Br-BPO	16 200	20	—	2,61
P 13 + 8% p-Br-BPO	BPO	15 600	20	9.633 44.455	0,00 0,067

von diesem zu befreien, wurde P13, das mit BPO polymerisiert worden war, mit 8% Br-BPO gemischt, 20-mal umgefällt und der Bromgehalt einiger Umfällungen bestimmt. Aus Tab. 5 geht hervor, daß nach etwa 6—8 Umfällungen der Bromgehalt auf einen Wert absinkt, der innerhalb des Analysenfehlers liegt, den man bei Bromgehalten unter 5% mit etwa ±0,15% annehmen muß. Wir haben deshalb alle Polystyrole, bei denen aus dem Bromgehalt auf einpolymerisierten Katalysator geschlossen werden soll, mindestens 12-mal, häufig noch öfters umgefällt. Für das mit Br-BPO polymerisierte Polystyrol P11 sind die Bromgehalte der Umfällungen in Tab. 6 angegeben. Abb. 1, in der die Werte der Tab. 5 und 6 graphisch aufgetragen sind, zeigt mit aller Deutlichkeit, daß beigemischtes

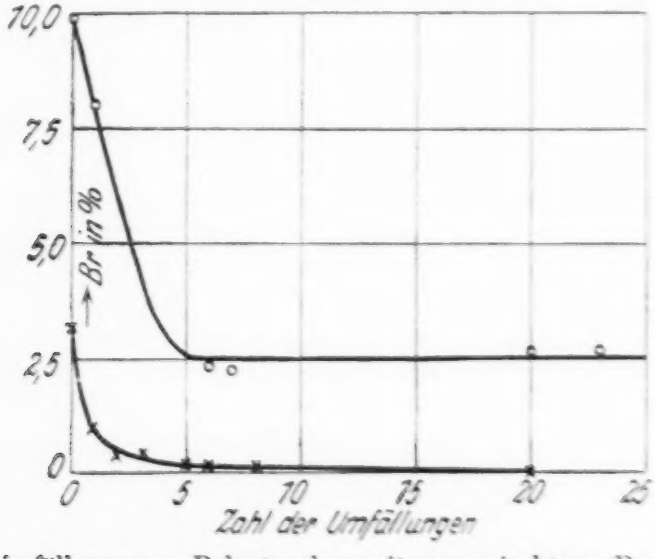


Abb. 1. Umfällung von Polystyrolen mit zugemischtem (P_{13}: ×), bzw. einpolymerisiertem (P_{11}: ○) p-Brombenzoylperoxyd

Br-BPO durch mehrmalige Umfällung abgetrennt werden kann, während der Bromgehalt des mit Br-BPO polymerisierten Polystyrols einen Grenzwert erreicht, der über eine große Zahl von Umfällungen hinweg konstant bleibt. Damit ist auch gezeigt, daß beigemischtes p-Brombenzoylperoxyd mit Polystyrol nicht reagiert; durch eine solche nachträgliche Umsetzung könnten Fremdgruppen in den Makromolekülen gebildet und dadurch die quantitative Bestimmung der Endgruppen illusorisch werden.

Tabelle 5

Umfällung von Polystyrol P 13, dem p-Br-BPO beigemischt wurde

Bezeichnung	Zahl der Umfällungen	Br in %
P 13	0	3,16
U 13 I	1	1,01
U 13 II	2	0,45
U 13 III	3	0,36
U 13 V	5	0,20
U 13 VI	6	0,13
U 13 VIII	8	0,11
U 13 XX	20	0,07

Tabelle 6

Umfällung von Polystyrol P 11, das mit p-Br-BPO polymerisiert wurde

Bezeichnung	Zahl der Umfällungen	Br in %
P 11	0	9,92
U 11 I	1	8,02
U 11 VI	6	2,36
U 11 VII	7	2,25
U 11 XX	20	2,61
U 11 XXIII	23	2,68

IV. Die Adsorption von Fremdmolekülen an Polystyrolen

Der im vorhergehenden Abschnitt durchgeführte Nachweis des Einbaues peroxydischer Katalysatoren in die Makromoleküle des Polystyrols konnte nur dadurch erbracht werden, daß es durch mehrmalige Umfällung der Polystyrole gelang, von beigemischtem Katalysator abzutrennen. Etwa 6–8 Umfällungen sind notwendig, um dieses Ziel zu erreichen, und zwar obwohl das angewandte p-Brombenzoylperoxyd in dem Lösungsmittel-Fällungsmittelgemisch (Toluol–Methanol) glatt löslich ist. Das Peroxyd wird also von den Polystyrolmakromolekülen adsorptiv festgehalten. Es mußte mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß diese Adsorption von der Molekülgröße der Polystyrole abhängig ist. Da es für das Ziel der Arbeit, eine chemische Molekülgrößenbestimmung durchzuführen, von großer Bedeutung war, das Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit vom Molgewicht zu kennen, haben wir diese Frage näher untersucht. Mischt man hemi-, meso- und eukolloidem Polystyrol jeweils eine

prozentual gleiche Menge an p-Br-BPO zu, und fällt mit Methanol einen jeweils etwa gleichen Anteil an Polystyrol aus, so nimmt der Bromgehalt der Fällung mit der Molekülgröße zu. Die Adsorption der Polystyrolmakromoleküle nimmt also, wie man auch erwarten kann, mit steigender Molekülgröße zu. Besonders deutlich wird diese Erscheinung, wenn man ein Gemisch von Polystyrol mit p-Br-BPO fraktioniert. Das Polymerisat P13 wurde mit 10% p-Brombenzoylperoxyd vermischt, enthielt also 4,1% Br; es wurde in Toluol gelöst und mit Methanol fraktionierend gefällt. Aus Tab. 7 geht hervor, daß mit abnehmender Molekülgröße, die viscosimetrisch bestimmt wurde, der Bromgehalt der Fraktionen F 13/1—6[1]) abnimmt. Dieses Ergebnis verdient besonders deshalb Beachtung, weil, wie wir später sehen werden, bei der Fraktionierung von mit Br-BPO polymerisiertem Polystyrol der Bromgehalt mit abnehmender Molekülgröße zunimmt, sich also gerade gegenläufig wie bei der Adsorption verhält.

Tabelle 7

Fraktionierung eines Gemisches von Polystyrol P 13 und p-Brombenzoylperoxyd

Produkt	Molekulargewicht DM	Br in %
P 13	—	4,1
F 13/1	27 300	3,61
F 13/2	25 600	3,16
F 13/3	23 300	2,38
F 13/4	21 500	2,35
F 13/5	19 400	2,14
F 13/6	17 700	1,45
F 13/7[2])	8 300	16,12

Ähnliche Ergebnisse wie mit p-Brombenzoylperoxyd erhielten wir bei der Untersuchung der Adsorption von beigemischtem p-Brombenzoesäureanhydrid an Polystyrol. Nach 8 Umfällungen sank der Bromgehalt

[1]) Fraktionen bezeichnen wir mit F; F13 ist also eine Fraktion des Polymerisates P13. Die Numerierung der Fraktionen erfolgt mit einer arabischen Ziffer. F13/1 ist also die erste Fraktion des Polymerisates P13.

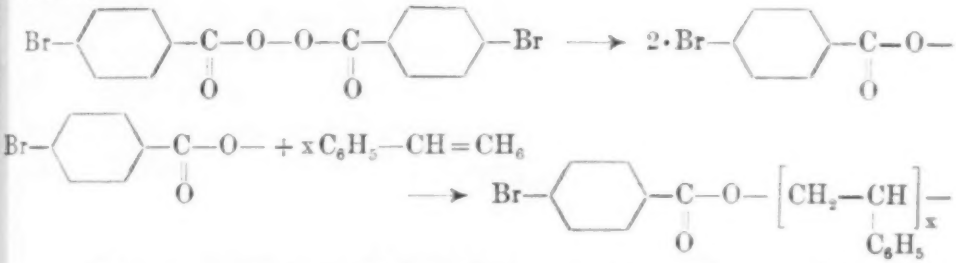
[2]) F 13/7 wurde durch Eindampfen der Mutterlauge von F 13/6 erhalten.

auf unter 0,1%, wobei wiederum festgestellt wurde, daß eukolloides Polystyrol Fremdmoleküle hartnäckiger zurückhält als meso- oder hemikolloides Polystyrol.

V. Die Polymereinheitlichkeit der Polystyrole mit gekennzeichneten Endgruppen

Um mit Hilfe der Endgruppenmethode eine Molekülgrößenbestimmung bei den Polystyrolen durchzuführen, müssen die Endgruppen der Makromoleküle sicher bekannt und einwandfrei bestimmbar sein. Außerdem müssen alle Makromoleküle dieselben Endgruppen haben und diese durch die Bestimmungsmethode erfaßt werden. Der makromolekulare Stoff muß also polymereinheitlich sein. Wir wollen im folgenden untersuchen, inwieweit diese Forderungen erfüllt sind.

Durch den Nachweis des Einbaues peroxydischer Katalysatoren in die Polystyrolmakromoleküle ist über die Konstitution der Endgruppen noch keine Aussage gemacht. Eine sehr naheliegende Annahme ist die, daß das p-Brombenzoylperoxyd in 2 Radikale zerfällt, von denen jedes eine Polymerisationskette auslöst.



Die wachsenden Molekülketten oder „Makroradikale“ [1]) können nun entweder durch einen anormalen Wachstumsschritt abgebrochen werden oder durch „Rekombination“ zweier wachsender Ketten ihr Wachstum beenden. Im ersten Falle würde ein Makromolekül mit einer Brombenzoylendgruppe und einer unbekannten Endgruppe entstehen, im zweiten Falle ein solches mit 2 Brombenzoylendgruppen. Der Kettenabbruch durch einen anormalen Wachstumsschritt konnte auf Grund von kinetischen Untersuchungen von G. V. Schulz [2]) unwahrscheinlich gemacht

[1]) W. Kern in R. Houwink, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Akad. Verlags. Ges. Leipzig, 2. Auflage, 1942, S. 10.

[2]) G. V. Schulz u. E. Husemann, Z. physik. Chem. Abt. B 39, 246 (1938).

werden; dagegen soll der Kettenabbruch durch Rekombination zweier wachsender Ketten den experimentellen Ergebnissen entsprechen. Dies würde bedeuten, daß wir mit mindestens 2 Brombenzoylendgruppen pro Makromolekül zu rechnen haben. Nun ist aber, ebenfalls aus kinetischen Gründen[1]), die Annahme eines Radikalzerfalls des organischen Peroxyds und eine Auslösung der Molekülketten durch Benzoylradikale nicht mit den experimentellen Ergebnissen zu vereinbaren. Wir wissen also über die chemische Umsetzung, die der Aktivierungsreaktion zugrunde liegt, noch nichts sicheres. Lediglich die Bildung einer Zwischenverbindung des peroxydischen Katalysators mit monomerem Styrol, deren Bildungsenergie mit 4,5 Cal bestimmt werden konnte, ist nachgewiesen[2]). Durch den in der vorliegenden Arbeit geführten Nachweis des Einbaues des Katalysators ist gezeigt, daß diese Zwischenverbindung nach ihrer Umlagerung in eine aktivierte Form, eventuell unter Abspaltung eines Molekülteiles z. B. von p-Brombenzoesäure[3]), die Polymerisationskette auslöst. Wir können also erwarten, daß die Polystyrolmakromoleküle entweder ein „halbes" oder ein ganzes Katalysatormolekül, d. h. 1 oder 2 Bromatome pro Endgruppe enthalten. Für unverzweigte, lineare Makromoleküle würden dies also 2 bzw. 4 Bromatome pro Makromolekül bedeuten. Die Frage wird aber dadurch noch komplizierter, daß wir beim Polystyrol mit einer Verzweigungsreaktion[4]) rechnen müssen; jede Verzweigungsstelle bedingt eine weitere Endgruppe. Der Verzweigungsgrad ist abhängig von der Polymerisationstemperatur, nicht aber von der Molekülgröße. Er ist bei niedriger Polymerisationstemperatur geringer als bei hoher. Um nun einen gleichbleibenden und niedrigen Verzweigungsgrad und damit zunächst möglichst einfache Verhältnisse zu haben, wurde als Polymerisationstemperatur für alle untersuchten Polymerisate

---

[1]) Der durch Radikale ausgelöste Polymerisationsverlauf ist bekannt und unterscheidet sich von dem durch Peroxyde katalysierten Verlauf. G. V. Schulz u. F. Blaschke, Z. physik. Chem. Abt. B 51, 75 (1942).

[2]) Vgl. S. 86.

[3]) p-Brombenzoesäure konnte aus dem Polymerisationsgemisch isoliert werden.

[4]) H. Staudinger u. G. V. Schulz, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2320 (1935).

50° gewählt. Dadurch ist eine gewisse Gewähr dafür gegeben, daß alle Polystyrolmakromoleküle einen ähnlichen Bau aufweisen und insbesondere alle Makromoleküle denselben Verzweigungsgrad besitzen. Es muß einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, durch Variation der Polymerisationstemperatur den Verzweigungsgrad zu ändern und aus Endgruppenbestimmungen auch Aussagen über den Verzweigungsgrad zu machen.

Styrol zeigt eine spontane thermische Polymerisation. Falls diese thermische Polymerisation neben der katalytischen stattfände, würden außer den Makromolekülen mit gekennzeichneten Endgruppen auch solche mit unbekannten Endgruppen entstehen. Die Forderung der Polymereinheitlichkeit wäre also nicht erfüllt. Nun ist aber, selbst bei geringen Katalysatorkonzentrationen, die Geschwindigkeit der katalytischen Polymerisation sehr groß gegenüber derjenigen der thermischen, so daß diese Gefahr als ausgeschlossen gelten kann. Zudem haben wir die Katalysatorkonzentration in weiten Grenzen variiert (1—37 %; vgl. Tab. 3); eine bei kleinen Katalysatorkonzentrationen auftretende thermische Polymerisation mußte sich also im Vergleich bei Polymerisationen mit hohen Katalysatorkonzentrationen zu erkennen geben. Wir haben nie einen Anhaltspunkt gefunden, der neben der katalytischen auf eine thermische Polymerisation hinwies.

Damit kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgesagt werden, daß die mit Hilfe der gekennzeichneten Katalysatoren hergestellten Polystyrole polymereinheitlich sind. Den endgültigen Beweis erbringen die nachfolgenden Endgruppenuntersuchungen an polymerhomologen Reihen, die einen eindeutigen Zusammenhang zwischen dem Endgruppengehalt und der Molekülgröße ergeben haben.

Die Polymerisationen mit p-Brombenzoylperoxyd wurden in Verdünnung ausgeführt (Toluol). Wir erhielten dadurch Polystyrole mit Molekulargewichten mittlerer Größe (5000—100000), von den erwartet werden konnte, daß die Endgruppen durch die analytische Bestimmungsmethode sicher erfassbar sind. Wie sich zeigen wird, ist dies auch bis zu einem Molgewicht von etwa 120000 tatsächlich der Fall. Die Brombestimmungen

wurden als Mikrobestimmungen entweder durch Verbrennung oder nach Carius ausgeführt[1] [2].

VI. Abhängigkeit des Endgruppengehalts von der Molekülgröße bei Polystyrolen

Bestimmt man in einer polymerhomologen Reihe von polymereinheitlichen Makromolekülen, die also unabhängig von ihrer Größe die gleichen Endgruppen besitzen, den Endgruppengehalt, so ergibt sich — zunächst rein qualitativ — daß er mit wachsender Molekülgröße abnimmt. In unserem Falle heißt dies, daß der Bromgehalt der hochgereinigten, mit p-Brombenzoylperoxyd hergestellten Polystyrole mit zunehmendem Molgewicht kleiner werden muß.

Diese Forderung ist nun tatsächlich erfüllt. In Tab. 8 sind einige Ergebnisse an den Polymerisaten[3] P11, P12, P14, P17, P36, P37 und P38 zusammengestellt. Es sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Polymerisate durch zahlreiche Umfällungsoperationen gereinigt wurden. Außerdem wurden entweder die Polymerisate oder die umgefällten Produkte sorgfältig fraktioniert. Diese Fraktionen wurden aus Toluollösungen durch aufeinanderfolgende Zugabe von Methanol[4] ausgefällt und so Fraktionen mit abgestuften Durchschnittsmolekülgrößen erhalten; die letzte, niedriegst molekulare Fraktion wurde durch vorsichtiges Abdampfen von Lösungs- und Fällungsmitteln im Vakuum erhalten.

---

[1] Die zahlreichen Bestimmungen wurden in den Laboratorien Dr. J. Hoppe, München, Dr. S. Kautz, Freiburg i. Br. u. Dr. A. Schoeller, Berlin, ausgeführt, wofür wir zu großem Dank verpflichtet sind.

[2] Die Verbrennungsmethode am Platinkontakt nach Pregl ist der Cariusmethode vorzuziehen, da geringste, unlösliche und durch Salpetersäure nicht zerstörbare Verunreinigungen der Polystyrole, wie sie durch die Herstellung und insbesondere durch die Umfällungsoperationen (Absaugen auf Glasfiltertiegeln) eingeschleppt werden können, sich bei der Cariusmethode bemerkbar machen; wir haben solche Fehler durch Rückstandsbestimmungen auszuschalten versucht, bei Carius-Bestimmungen aber nie so gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt wie bei Verbrennungen. Es wäre erwünscht, wenn eine Brombestimmungsmethode für kleine Bromgehalte von 0,05—5 % mit einem Fehler von ± 0,01 % ausgearbeitet würde.

[3] Über die Herstellung dieser Polymerisate vergleiche man Tab. 3.

[4] Zugabe aus einer Bürette.

Zur Bezeichnung der Produkte sei noch folgendes ergänzt: Polymerisate werden mit P, Umfällungen mit U, Fraktionen mit F bezeichnet. Die Nummer des Polymerisates wird in jedem Falle unmittelbar an die Buchstaben P, U oder F angefügt. Die Zahl der Umfällungen wird mit römischen Ziffern, die Nummer der Fraktion mit arabischen Ziffern angegeben; kleine Buchstaben anschließend an die arabische Nummer einer Fraktion bedeuten, daß diese Fraktion nochmals fraktioniert wurde. Das Polymerisat P11 nach 20-maliger Umfällung trägt also die Bezeichnung U11 XX, nach der Aufteilung in Fraktionen, z. B. die 3. Fraktion F11 XX 3, eine Unterfraktion dieser Fraktion z. B. F11 XX 3a. Wurde die Fraktionierung eines Polymerisates vor den Umfällungen vorgenommen, dann steht die römische Zahl der Umfällungen nach der arabischen Fraktionsnummer. So wurde das Polymerisat P14 fraktioniert, die erste Fraktion F14/1 in 4 Unterfraktionen aufgeteilt (F14/1a bis d) und anschließend 12-mal umgefällt, z. B. F14/1b XII. Wurden von einem Polymerisat mehrere unabhängige Fraktionsreihen hergestellt, so wird dies durch einen Index gekennzeichnet, z. B.: F_1 14 XII 1 und F_2 14/1b XII sind Fraktionen von unabhängigen Fraktionsreihen.

Aus Tab. 8 ergibt sich zunächst, daß unsere Ergebnisse nicht durch Adsorption verfälscht sein können; denn aus Abschnitt IV dieser Arbeit geht hervor, daß die Adsorption von p-Brombenzoylperoxyd mit zunehmender Molekülgröße der Polystyrole zunimmt, während wir finden, daß der Bromgehalt mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt.

Zur weiteren Auswertung unserer experimentellen Ergebnisse benötigen wir die Beziehung zwischen Molekülgröße und Endgruppengehalt. Bezeichnen wir mit M das Molekulargewicht, mit E das Gruppengewicht der quantitativ bestimmten Endgruppe[1]) und ist ferner e der analytisch bestimmte Endgruppengehalt in Prozent, so gilt

$$E : M = e : 100$$

$$\text{oder } M = 100 \cdot \frac{E}{e}.$$

Dabei ist nicht nur angenommen, daß in jedem Makromolekül nur eine durch die Endgruppenmethode erfaßbare Endgruppe vorhanden ist, sondern auch daß alle Makromoleküle einheitliche Größe besitzen, der Stoff also nicht polymolekular ist. Nimmt man an, daß jedes Makromolekül z Endgruppen E enthält, so gilt:

$$z \cdot E : M = e : 100$$

$$M = 100 \cdot z \cdot \frac{E}{e} \qquad (1)$$

[1]) In unserem Falle ist $E = \text{Br} = 79{,}2$.

Tabelle 8

Mittleres Molekulargewicht, Bromgehalt und Bromatomzahl von mit p-Brombenzoylperoxyd polymerisierten und hochgereinigten Polystyrolen

Polymerisat	Katalysatorkonz. bei der Polymerisation in %	Fraktion	$\frac{\eta_{sp.}}{c}$ [1]	Mittleres Molgewicht $\overline{M}$	Br-gehalt in % e	Bromatomzahl z
P 17	37,2	F 17/1a XII	0,0104	23 500	1,63	4,8
		F 17/1b XII	0,0102	22 500	2,08	5,8
		F 17/1c XII	$0{,}0084_7$	19 100	2,10	5,0
		F 17/2 XII	—	12 800	3,02	4,8
P 11	24,8	$F_1$11 XX 1a	0,0117	26 400	1,49	4,9
		$F_1$11 XX 1b	0,0085	19 200	1,92	4,6
		$F_1$11 XX 2	$0{,}0071_7$	16 200	2,61	5,3
		$F_1$11 XX 3	0,0030	6 800	3,89	3,3
		$F_2$11 XII 1a	0,0128	29 000	1,26	4,6
		$F_2$11 XII 1	0,0109	24 600	1,39	4,3
		$F_2$11 XII 2	0,0094	21 200	1,90	5,0
		$F_2$11 XII 4	$0{,}0083_2$	18 800	2,09	4,9
		$F_2$11 XII 5	0,0067	15 100	2,57	4,9
		$F_2$11 XII 6	$0{,}0059_4$	13 400	2,98	5,0
		$F_2$11 XII 7	0,00433	9 800	3,84	4,7
P 12	24,8	F 12/3	0,00895	20 200	1,66	4,2
		F 12/1b	—	13 500	1,71	2,9
P 14	22,4	$F_1$14/1b XII	0,0129	29 100	1,09	3,8
		$F_1$14/1d XII	$0{,}0096_4$	21 800	1,82	5,0
		$F_2$14 XII 1a	0,0143	32 200	0,98	3,9
		$F_2$14 XII 1b	0,0138	31 200	1,26	4,9
P 36	11,2	$F_1$36 XII 1a	0,0221	50 000	0,53	3,3
		$F_1$36 XII 2	0,0127	28 700	1,21	4,3
		$F_1$36 XII 1	—	27 900	1,37	4,8
		$F_1$36 XII 3	$0{,}0099_5$	22 500	1,76	4,9
		$F_1$36 XII 5	$0{,}0061_8$	13 900	2,98	5,1
		$F_2$36 XII 1a	0,0197	44 500	0,57	3,2
		$F_2$36 XII 1b	0,0115	26 000	1,39	4,5
P 37	5,6	F 37 XII 1a	0,0207	46 800	0,72	4,2
		F 37 XII 2a	0,0206	46 600	0,85	4,9
		F 37 XII 3	0,0120	27 100	1,06	3,6
		F 37 XII 6	0,0061	13 800	2,55	4,4
P 38	1,12	F 38 XII 1a	0,0486	109 900	0,32	4,4
		F 38 XII 1b	0,0370	83 700	0,37	3,9
		F 38 XII 2	0,0302	68,300	0,38	3,3
		F 38 XII 1d	0,0274	62 000	0,42	3,3
		F 38 XII 2a	0,0254	57 400	0,52	3,7
		F 38 XII 2b	0,0217	49 000	0,74	4,5
		F 38 XII 3b	0,0151	34 100	0,71	3,0

[1]) Aus der Viscositätszahl $\eta_{sp.}/c$, die in Toluol bei 20° C bestimmt wurde, errechnet sich das mittlere Molgewicht $\overline{M}$ unter Verwendung der K_m-Konstante $K_m = 0{,}46 \cdot 10^{-4}$; man vgl. S. 88.

z ist also die Anzahl der durch die Bestimmungsmethode erfaßten Endgruppen pro Makromolekül, in unserem Falle der Bromatome. Wir nennen deshalb z die Endgruppenzahl, speziell Bromatomzahl; sie gibt an, wie viele bestimmbare Endgruppen, also z. B. Bromatome jedes Makromolekül enthält. Damit eine Endgruppenbestimmung zur chemischen Molekülgrößenbestimmung ausgewertet werden kann, muß die Endgruppenzahl für alle Makromoleküle konstant sein. Diese Forderung ist gleichbedeutend mit derjenigen der Polymereinheitlichkeit. Eine polymerhomologe Reihe polymereinheitlicher Stoffe besitzt, unabhängig vom Molekulargewicht, konstante Endgruppenzahlen. Ein polymereinheitlicher Stoff wird durch Fraktionierung in eine polymerhomologe Reihe mit konstanter Endgruppenzahl unterteilt.

Die Beziehung (1) setzt einen Stoff einheitlicher Molekülgröße voraus. Da die Polystyrole aber sicher polymolekular sind, wollen wir nun für diesen Fall die Beziehung zwischen Molekülgröße und Endgruppengehalt ableiten.

Der polymolekulare Stoff bestehe aus Makromolekülen der Größe M_i ($i = 1$ bis n). Der Anteil der Moleküle vom Molgewicht M_i in 1 g Substanz sei c_i, also: $\sum c_i = 1$. Beziehung (1) gilt für Makromoleküle der Größe M_i:

$$M_i = 100 \cdot z \cdot \frac{E}{e_i} \tag{1a}$$

Dabei ist e_i der Prozentgehalt an Endgruppen E der Moleküle M_i. Die Endgruppenzahl z ist bei einem polymereinheitlichen Stoff für die Makromoleküle aller Größen konstant. Bezeichnen wir nun noch mit e den durchschnittlichen Prozentgehalt an E im polymolekularen Stoff, so gilt

$$e = \sum c_i \cdot e_i,$$

da ja e sich additiv aus dem Endgruppengehalt der einzelnen Molekülgrößen zusammensetzt. Damit gilt nach (1a):

$$e = 100 \cdot z \cdot E \cdot \sum \frac{c_i}{M_i}. \tag{2}$$

Nun gilt[1]) aber für das durch osmotische Methoden bestimmte „mittlere Molekulargewicht“[2]) $\overline{M}$:

[1]) W. Kern, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1439 (1935), ferner in „Chemie und Technologie der Kunststoffe“, Akad. Verl. Ges. Leipzig, 2. Auflage 1942, S. 145. [2]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **32**, 27 (1936).

$$\frac{1}{\overline{M}} = \sum \frac{c_i}{M_i} \quad \text{also} \quad e = 100 \cdot z \cdot E \cdot \frac{1}{\overline{M}}$$

$$\overline{M} = 100 \cdot z \cdot \frac{E}{e} \tag{1b}$$

Das mittlere oder osmotische Molekulargewicht wird demnach auch nach der Endgruppenmethode erhalten, während aus viscosimetrischen Messungen ein „viscosimetrischer" Durchschnittswert erhalten wird. Trotzdem kann durch Anwendung geeigneter K_m-Konstanten aus viscosimetrischen Messungen das mittlere Molgewicht von Fraktionen berechnet werden[1]), wie es auch in dieser Arbeit geschieht[2]).

Nachdem wir nun gezeigt haben, daß durch die Endgruppenmethode derselbe Durchschnittswert des Molgewichts erhalten wird wie durch die osmotische Methode, wollen wir die experimentellen Ergebnisse der Tab. 8 noch einer näheren Betrachtung unterziehen.

Abb. 2 zeigt, daß Beziehung (1b) erfüllt ist; die eingezeichnete Gerade gilt für $z = 4$.

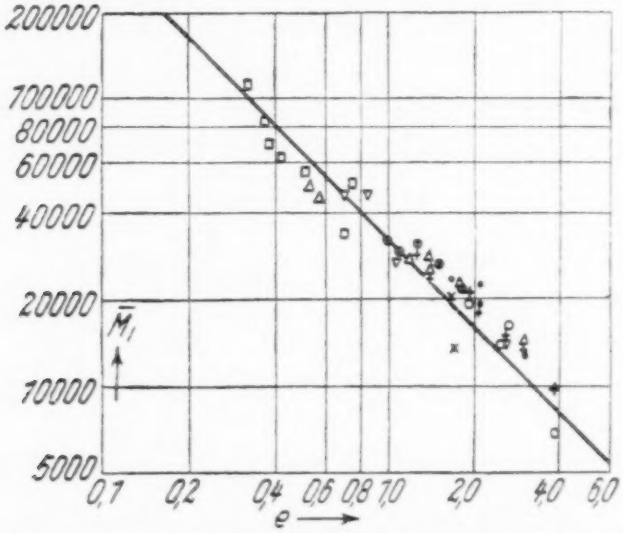


Abb. 2. Das mittlere Molekulargewicht $\overline{M}$ in Abhängigkeit vom Bromgehalte (in %) bei Polystyrolen, die durch Polymerisation von Styrol mit p-Brombenzoylperoxyd erhalten wurden (Tab. 8)

• = F 17 ○ = $F_1$11 + = $F_2$11 × = F 12
⊙ = F 14 △ = F 36 ▽ = F 37 □ = F 38

[1]) G. V. Schulz u. Mitarbeiter, Z. physik. Chem. (B) **39**, 252 (1938); **43**, 47 (1939).

[2]) Man vgl. S. 88, wo die K_m-Konstanten zur Berechnung mittlerer Molgewichte oder Polymerisationsgerade angegeben sind.

Die in Tab. 8 angegebenen Bromatomzahlen wurden aus dem aus viscosimetrischen Messungen erhaltenen mittleren Molgewicht $\overline{M}$ und dem gefundenen Br-gehalt nach Beziehung (1b) erhalten. Diese Bromatomzahlen sind über einen erheblichen Molekülgrößenbereich bemerkenswert konstant; sie liegen mit wenigen Ausnahmen zwischen 3 und 5; ihr Durchschnitt beträgt 4,3, liegt also nahe bei 4.

Es werden also 3—5 Bromatome, im Durchschnitt rund 4 Bromatome pro Makromolekül unabhängig von der Molekülgröße bei der Polymerisation von Styrol mit p-Brombenzoylperoxyd eingebaut. Berücksichtigt man die Fehler einerseits der quantitativen Halogenbestimmung, andererseits der viscosimetrischen und osmotischen Messungen, so ergibt sich für den Fehler der Bromatomzahlen bis zum Molgewicht 15000 etwa $\pm$ 0,5 Bromatomzahleinheiten; mit steigender Molekülgröße wird dieser Fehler immer größer und erreicht beim Molgewicht 80000 etwa $\pm$ 0,8 Bromatomzahleinheiten. Bei einer Molekülgröße von etwa 120000 ist die Grenze der Anwendbarkeit der Endgruppenmethode bei Anwendung von p-Brombenzoylperoxyd als gekennzeichnetem Katalysator erreicht. Mit anderen, geeigneteren Katalysatoren und verfeinerten analytischen Bestimmungen kann diese Grenze sicherlich nach erheblich höheren Molgewichten verschoben werden.

Der Tatsache, daß etwa 4 Bromatome in den Polystyrolmakromolekülen gebunden sind, können entsprechend den Ausführungen von Abschnitt V folgende beide Möglichkeiten zugrunde liegen:

1. Die unter den gewählten Bedingungen hergestellten Polystyrolmakromoleküle sind lineare Fadenmoleküle eventuell mit kurzen Seitenketten; an jedem Molekülende der Hauptkette befindet sich ein vollständiges, eingebautes Katalysatormolekül. Die Bromatomzahl ist 4; Abweichungen sind durch Versuchsfehler bedingt.

2. Die untersuchten Polystyrolmakromoleküle sind nicht linear sondern verzweigt gebaut; an jedem Kettenende von Haupt- und Seitenketten befindet sich eine Brombenzoylendgruppe, also 1 Bromatom. Die Bromatomzahl liegt nahe bei 4 und ist ein Maß für den Verzweigungsgrad.

Von diesen beiden Möglichkeiten ist die erstere die wahrscheinlichere, wenn auch bisher keine Formulierung des Primäraktes angegeben werden kann, durch die der vollständige Einbau der peroxydischen Katalysatormoleküle in die Makromoleküle dargestellt wird. Eine experimentelle Entscheidung der Frage ist sehr wohl möglich und auch beabsichtigt. So kann durch die Wahl höherer Polymerisationstemperaturen der Verzweigungsgrad erhöht werden[1]). Dadurch würde sich im Falle 1 die Bromatomzahl nicht ändern, wohl aber im Falle 2 größer werden, da ja im letzteren Falle jeder Kettenzweig eine markierte Endgruppe trägt.

Die Auswertung der Endgruppenbestimmungen zur Berechnung von Molekulargewichten kann aber auch in anderer Weise geschehen, wobei neben der Polymereinheitlichkeit der Polystyrolmakromoleküle, die mit Sicherheit nachgewiesen ist, keine weiteren Voraussetzungen notwendig sind. Die chemische Molekülgrößenbestimmung bei niedermolekularen Verbindungen erfolgt durch quantitative Bestimmung einer Molekülgruppe wie z. B. der Carboxylgruppe bei Säuren, aktiver Wasserstoffatome bei Alkoholen, Stickstoffatomen bei Aminen oder Nitroverbindungen. Die Bestimmung solcher Gruppen führt zu einer einwandfreien Molekülgrößenbestimmung, wenn noch die Anzahl der quantitativ erfaßten Molekülgruppen im Molekül bekannt ist. Ist dies nicht der Fall, so gibt die chemische Bestimmung einen unteren Grenzwert der Molekülgröße unter der Annahme, daß nur eine Molekülgruppe pro Molekül vorhanden ist; für 2, 3 . . . z Molekülgruppen pro Molekül erhält man die 2, 3 . . . z-fachen Molekülgrößen. Die physikalischen Methoden der Molekülgrößenbestimmung, z. B. kryoskopische Messungen, dienen dann nur noch der Entscheidung, welches Vielfache der chemisch bestimmten Molekülgröße als wahres Molgewicht angenommen werden muß.

Eine solche Auswertung der Brombestimmungen an Polystyrolen haben wir in Tab. 9 an einer Auswahl der Messungen (Tab. 8) durchgeführt. Wir haben also aus dem gefundenen Bromgehalt e unter der Annahme, daß 1, 2, 3 oder 4 Bromatome auf ein Polystyrolmakromolekül entfallen, chemische

[1]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **44**, 227 (1939).

Molekülgrößen berechnet und diese Werte dem aus viscosimetrischen Messungen berechneten mittleren (oder osmotischen) Molekulargewicht gegenübergestellt.

Tabelle 9

Chemische und mittlere Molekulargewichte von Polystyrolen

Fraktion	Bromgehalt e	Chemische Molekulargewichte, wenn pro Makromolekül 1 Bromatom eingebaut sind	2 Bromatome eingebaut sind	3 Bromatome eingebaut sind	4 Bromatome eingebaut sind	Mittleres Molgewicht $\overline{M}$
F 37 XII 6	2,55	3 140	6 280	9 420	12 560	13 800
F 11 XX 2	2,61	3 060	6 120	9 180	12 240	16 200
F 12 3	1,66	4 820	9 640	14 460	19 280	20 200
F 11 XII 1	1,39	5 750	11 500	17 250	23 000	24 600
F 37 XII 3	1,06	7 550	15 100	22 650	30 200	27 100
F 36 XII 2	1,21	6 600	13 200	19 800	26 400	28 700
F 14/1b XII	1,09	7 340	14 680	22 020	29 360	29 100
F 14 XII 1a	0,98	8 170	16 340	24 510	32 680	32 200
F 37 XII 1a	0,72	11 100	22 200	33 300	44 400	46 800
F 38 XII 2a	0,52	15 400	30 800	46 200	61 600	57 400
F 38 XII 1b	0,37	21 600	43 200	64 800	86 400	83 700

Auch diese Auswertung ergibt, daß unter der Annahme von 4 eingebauten Bromatomen pro Makromolekül sich ein chemisches Molgewicht errechnet, das gut mit dem mittleren (osmotischen) Molekulargewicht übereinstimmt, daß also die Endgruppenbestimmung mit Hilfe von gekennzeichneten Katalysatoren zur Molekülgrößenbestimmung herangezogen werden kann. Damit ist zum ersten Male gezeigt, daß auch bei Polymerisaten von Vinylverbindungen bis zu hohen Molgewichten eine chemische Molekülgrößenbestimmung durchgeführt werden kann.

VII. Der Einfluß von Nebenreaktionen peroxydischer Katalysatoren auf die chemische Molekülgrößenbestimmung und weitere Beweise für den Einbau peroxydischer Katalysatoren in die Makromoleküle des Polystyrols

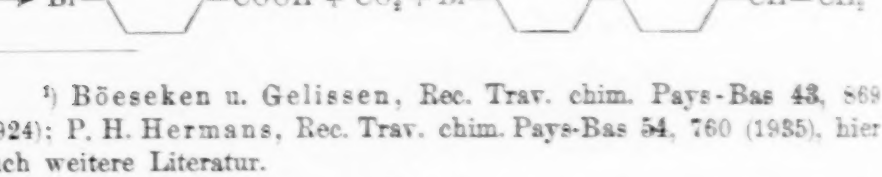
Alle Schlußfolgerungen aus der quantitativen Endgruppenbestimmung auf die Molekülgröße sind nur dann stichhaltig, wenn die Polymereinheitlichkeit der Polystyrolmakromoleküle sicher bewiesen ist. Obwohl alle Ergebnisse für diese geforderte

Polymereinheitlichkeit sprechen, haben wir trotzdem dieser Frage ganz besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Im Abschnitt V wurde der Mechanismus der Startreaktion behandelt, im Abschnitt VI die Endgruppenuntersuchungen an einer polymerhomologen Reihe von Polystyrolen beschrieben. Die Polymereinheitlichkeit der Polystyrole folgte aus der direkten Untersuchung der Makromoleküle. Wir wollen aber nun auch die Nebenreaktionen des peroxydischen Katalysators untersuchen, durch die die Polymereinheitlichkeit der Polystyrolmakromoleküle beeinträchtigt werden könnte. Dabei kann der Umfang solcher Nebenreaktionen und ihr Einfluß auf die chemische Molekülgrößenbestimmung recht gut abgeschätzt werden.

Es ist leicht einzusehen, daß nur solche Reaktionen des peroxydischen Katalysators sich störend bemerkbar machen werden, die zu einem Einbau der kennzeichnenden Gruppen in anderer Weise als bei der Startreaktion führen. Dabei ist es gleichgültig, ob dieser unerwünschte Einbau während der Bildung des Makromoleküls oder bei einer nachträglichen Umsetzung stattfindet.

Die Umsetzungen von Acylperoxyden mit organischen Lösungsmitteln, insbesondere beim Siedepunkt dieser Lösungsmittel, sind durch Arbeiten von Böeseken[1]), Fichter[2]), Wieland[3]) und ihrer Mitarbeiter bekannt. Danach kann bei Styrol und p-Brombenzoylperoxyd, wenn auch bei der Temperatur von 50° C nur in geringem Umfange, folgende Umsetzung erwartet werden:



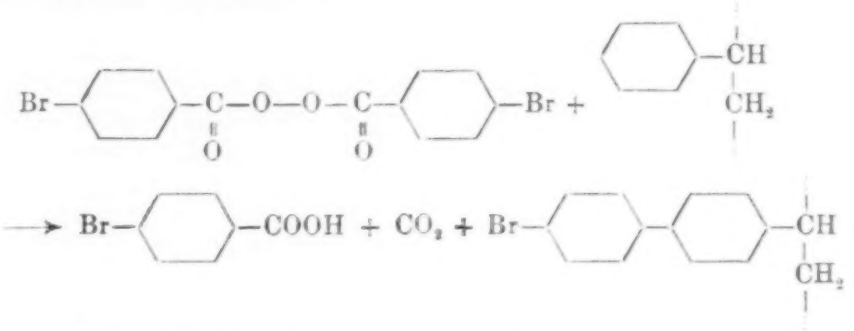
[1]) Böeseken u. Gelissen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **43**, 869 (1924); P. H. Hermans, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **54**, 760 (1935), hier auch weitere Literatur.

[2]) Fichter u. Mitarb., Helv. chem. Acta **18**, 238, 445 (1935) und frühere Arbeiten.

[3]) H. Wieland u. Mitarb., Liebigs Ann. Chem. **480**, 157 (1930); **513**, 93 (1934).

Das 4-Brom, 4′-vinyldiphenyl besitzt eine polymerisationsfähige Vinylgruppe, so daß diese Verbindung mit Styrol Mischpolymerisation eingehen kann.

Es ist aber auch möglich, daß das p-Brombenzoylperoyd mit Polystyrol reagiert:



In beiden Fällen erfolgt ein Einbau von Bromphenylgruppen in die Polystyrolmakromoleküle, der eine Auswertung der Brombestimmung zur Molekülgrößenermittlung unmöglich machen würde, falls solche Nebenreaktionen in nennenswertem Umfange eintreten würden. Es ist klar, daß Nebenreaktionen des p-Brombenzoylperoxyds um so stärker hervortreten müssen, je höher die Peroxydkonzentration ist. Aus diesem Grunde haben wir die Katalysatorkonzentration bei den Polymerisationen in weiten Grenzen variiert (1—37 %, ber. auf Styrol). Es geht nun schon aus der Zusammenstellung der Ergebnisse in Tab. 8 hervor, daß solche Nebenreaktionen — wenn überhaupt — nur in sehr geringem Umfange eintreten. Denn der Bromgehalt der Polystyrole gleichen Molekulargewichtes ist nahezu unabhängig von der angewandten Katalysatorkonzentration. Noch deutlicher als aus Tab. 8 kann man dies aus der folgenden Aufstellung (Tab. 10) erkennen, in der die Bromgehalte von Polystyrolen annähernd gleichen Molgewichtes zusammengestellt sind, die aus Polymerisaten gewonnen wurden, die mit verschiedenen Katalysatorkonzentrationen polymerisiert wurden.

Um das Ausmaß solcher Nebenreaktionen des p-Brombenzoylperoxydes, die zu Fremdgruppen in den Polystyrolmakromolekülen führen, abschätzen zu können, haben wir berechnet (Tab. 11), wie groß der Bromgehalt in Abhängigkeit vom Molgewicht gefunden werden muß, wenn auf jedes Makromolekül 2 vollständige p-Brombenzoylperoxydmoleküle als

Tabelle 10

Bromgehalt von Polystyrolen von gleichem mittlerem Molgewicht in Abhängigkeit vom Katalysatorgehalt der Polymerisation mit p-Brombenzoylperoxyd

Fraktion	Katalysatorgehalt bei der Polymerisation in %	Mittleres Molgewicht $\bar{M}$	Br-gehalt in %
F 17/2 XII	37,2	12 800	3,02
$F_2$11 XII 6	24,8	13 400	2,98
U 11 XX	24,8	13 800	2,61
F 37 XII 6	5,6	13 800	2,55
$F_1$11 XX 1b	24,8	19 200	1,92
$F_2$11 XII 4	24,8	18 800	2,09
F 17/1c XII	37,2	19 100	2,10
F 12/3	24,8	20 200	1,66
F 17/1a XII	37,2	23 500	1,63
$F_2$11 XII 2	24,8	21 200	1,90
$F_1$14/1d XII	22,4	21 800	1,82
$F_1$36 XII 3	11,2	22 500	1,76
F 37 XII 3	5,6	27 100	1,06
$F_1$36 XII 2	11,2	28 700	1,21
$F_1$14/1b XII	22,4	29 100	1,09
F 37 XII 2a	5,6	46 600	0,85
F 37 XII 1a	5,6	46 800	0,72
F 38 XII 2b	1,12	49 000	0,74

Endgruppen (Bromatomzahl 4) gebunden werden und pro 5000 bzw. 10 000 des Molekulargewichts eine p-Brombenzoylfremdgruppe gebildet wird. Dieser Berechnung liegt die einfache und sehr wahrscheinliche Annahme zugrunde, daß die Bildung der Fremdgruppen unabhängig von der Molekülgröße erfolgen muß. Ein Vergleich mit dem Bromgehalt einer polymerhomologen Reihe von Polystyrolen, die als Endgruppen 2 p-Brombenzoylperoxydmoleküle und keine Fremdgruppen besitzen, zeigt, daß schon eine p-Brombenzoylfremdgruppe pro etwa 100 Styrolgrundmolekülen (Molgewicht 10 400) durchaus analytisch nachweisbar sein muß. Insbesondere sind die Unterschiede bei hohen Molgewichten, bei denen der Einfluß der Endgruppen immer mehr verschwindet, recht erheblich [1]). Vergleicht man die experimentell gefundenen Bromgehalte der

[1]) Man vergleiche die Grenzwerte der Bromgehalte für unendlich große Molekulargewichte.

Tab. 8 mit den unter der Annahme von Nebenreaktionen berechneten Bromgehalten der Tabelle 11, so folgt, daß der Umfang der Bildung von Fremdgruppen nur ein sehr beschränkter sein kann und in die Fehlergrenze der Endgruppenmethode fällt. Dies ist selbst bei Anwendung hoher Katalysatorkonzentrationen (37 % p-Brombenzoylperoxyd, berechnet auf Styrol) der Fall, wenn auch nicht verkannt werden soll, daß die Bromatomzahlen von Polystyrolen, die mit hohen Katalysatorkonzentrationen erhalten wurden, im Durchschnitt um ein weniges höher liegen als diejenigen bei Anwendung niedriger Katalysatorkonzentrationen.

Tabelle 11

Berechnete Bromgehalte von Polystyrolen, die bei der Polymerisation von Styrol mit p-Brombenzoylperoxyd unter der Annahme der Bildung von Fremdgruppen erhalten würden. Es wurde angenommen, daß pro Makromolekül 2 vollständige Katalysatormoleküle (4 Br-atome) eingebaut werden und außerdem

M	Pro 5000 des Molgewichts eine p-Brombenzoylfremdgruppe		Pro 10000 des Molgewichts eine p-Brombenzoylfremdgruppe		Keine Fremdgruppe	
	Zahl d. Bromatome pro Makromolekül	Br in %	Zahl d. Bromatome pro Makromolekül	Br in %	Zahl d. Bromatome pro Makromolekül	Br in %
5 000	5	8,0	4,5	7,2	4	6,4
10 000	6	4,8	5	4,0	4	3,2
20 000	8	3,2	6	2,4	4	1,6
30 000	10	2,67	7	1,87	4	1,07
50 000	14	2,44	9	1,44	4	0,64
100 000	24	1,92	14	1,12	4	0,32
200 000	44	1,76	24	0,96	4	0,16
400 000	84	1,68	44	0,88	4	0,08
∞	—	1,60	—	0,80	4	0,00

Sicher ist aber, daß der Bromgehalt für hohe Molekulargewichte eher dem Grenzwert 0 zustrebt, auch bei Anwendung hoher Katalysatorkonzentrationen, als einem endlichen Wert, wie er sich nach Tab. 11 unter der Annahme von Nebenreaktionen errechnet. In Tab. 12 sind einige experimentelle Ergebnisse unter diesem Gesichtspunkt zusammengestellt.

Tabelle 12

Bromgehalte hochmolekularer Polystyrole im Vergleich mit den nach Tabelle 11 berechneten Werten (Annahme der Bildung von Fremdgruppen)

Fraktion	Katalysatorkonzentration der Polymerisation	Mittleres Molgewicht $\overline{M}$	Bromgehalt in % gefunden	Bromgehalt in % berech. für Bromatomzahl 4	Bromgehalt in % berech. f. Bromatomz. 4 und eine Brombenzoylfremdgruppe auf je 10000 des Molgewichts
F_2 14 XII 1a	22,4	32 200	0,98	0,99	1,80
F_1 36 XII 1a	11,2	50 000	0,53	0,64	1,44
F_2 36 XII 1a	11,2	44 500	0,57	0,72	1,52
F 37 XII 1a	5,6	46 800	0,72	0,68	1,48
F 38 XII 1a	1,12	109 900	0,32	0,29	1,09

Damit ist gezeigt, daß Nebenreaktionen, die zur Bildung von Fremdgruppen führen, nur in einem sehr geringen Umfange auftreten können, durch den eine Störung der Endgruppenbestimmungen nicht eintritt. So wie dieses Ergebnis aus der Betrachtung der höchstmolekularen Fraktionen der Polymerisate besonders deutlich hervorgeht, so folgt aus einer hier anschließenden Betrachtung der niedrigstmolekularen Fraktionen ein besonders eindrucksvoller Beweis für einen polymereinheitlichen Einbau des peroxydischen Katalysators in die Makromoleküle.

Jedes Polymerisat muß nämlich, unter der Annahme eines polymereinheitlichen Einbaues des peroxydischen Katalysators, unter den niederstmolekularen Anteilen solche Makromoleküle enthalten, deren Endgruppengehalt größer ist als dem prozentualen Katalysatorgehalt des Polymerisationsansatzes[1]) entspricht. Es muß also in den niederstmolekularen Fraktionen eine gewisse „Anreicherung" des Katalysators stattfinden derart, daß der Katalysatorgehalt — bestimmt aus dem Bromgehalt — der niederstmolekularen Polystyrole größer ist als der prozentuale Katalysatorgehalt bei der Polymerisation. Diese Anreicherung erfolgt gerade bei den Makromolekülen, die die geringste Adsorptionsfähigkeit aufweisen[2]). In Tab. 13 sind

[1]) Bezogen auf Styrol.

[2]) Man vergleiche Abschnitt IV dieser Arbeit.

Tabelle 13

Anreicherung des Katalysatorgehaltes in den niederstmolekularen Fraktionen von Polystyrolpolymerisaten

Polymerisat	Katalysatorgehalt der Polymerisation	Fraktion	Bromgehalt in %	Katalysatorgehalt berechnet aus Br-gehalt	Mittleres Molgewicht $\overline{M}$
P 38	1,12	F 38 XII 2a	0,52	1,30	57 400
		F 38 XII 2b	0,74	1,85	49 000
		F 38 XII 3b	0,71	1,78	34 100
P 37	5,6	F 37 XII 6	2,55	6,38	13 800

Versuche, bei denen die obige Forderung der Anreicherung erreicht wurde, zusammengestellt. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, daß auch diese Fraktionen 12-mal umgefällt wurden. Für diese Versuche eignen sich naturgemäß nur die Polymerisationen mit niedrigem Katalysatorgehalt.

VIII. Ergebnisse und Ausblick

Die Ergebnisse unserer Arbeit zeigen, daß durch die Anwendung „gekennzeichneter" Katalysatoren beim Styrol Polymerisate erhalten werden, an denen eine Endgruppenbestimmung und damit eine chemische Molekülgrößenbestimmung durchgeführt werden kann. Die Methode ist durch Variation der Katalysatoren sehr ausbaufähig und erlaubt neben der chemischen Molekulargewichtsbestimmung einen tiefen Einblick in die feinere chemische Struktur der Polymerisate. Insbesondere kann erwartet werden, daß das Verzweigungsproblem mit ihr gelöst werden kann. Aber auch über den Primärakt der Polymerisation sind Aussagen möglich: Peroxydische Katalysatoren werden bei der Aktivierungsreaktion in die Makromoleküle eingebaut, und zwar ein ganzes Katalysatormolekül bei jedem Kettenstart. Die chemische Reaktion, die der Auslösung der Ketten zugrunde liegt, läßt sich trotz dieser Erkenntnis noch nicht formulieren. Weitere Aufschlüsse sind auch über die Kettenabbruchreaktion zu erwarten, während die eigentliche Wachstumsreaktion noch nicht erfaßbar ist.

Die durch die Brombestimmungen erhaltenen Ergebnisse werden in Kürze durch eine besondere Auswertung der Elementaranalysen der Polystyrole ergänzt und bestätigt werden.

Es ist bisher mit Hilfe der neuen Methode auch die Polymerisation von Vinylacetat und Methacrylsäuremethylester untersucht worden. Auch über diese Untersuchungen wird demnächst berichtet werden.

Die Arbeit wurde im Chem. Laboratorium der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt. Auch bei dieser Arbeit sind wir Herrn Prof. Staudinger für seine Unterstützung, ferner für viele wertvolle Ratschläge und Hinweise zu Dank verpflichtet. Dem Reichsamt für Wirtschaftsausbau, den Werken Höchst und Ludwigshafen der I. G. Farbenindustrie A.-G., die uns durch Mittel und Ausgangsmaterialien unterstützten, danken wir ergebenst, ebenso der Justus Liebig-Ges. zur Förderung des chem. Unterrichts, die ein Stipendium an H. K. gewährte.

Verantwortlich: f. d. Redaktion: Prof. Dr. H. Staudinger, Freiburg/Br.; für Anzeigen: Bernhard v. Ammon, Leipzig. — Anzeigenannahme: Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B, Tel. 70861. — Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig. — Zur Zeit gilt Preisliste 5.
Druck: Metzger & Wittig, Leipzig. — Printed in Germany